现代物理基础丛书 54

薄膜生长

（第二版）

吴自勤　王　兵　孙　霞　著



《现代物理基础丛书》编委会

现代物理基础丛书　54

薄 膜 生 长

(第二版)

吴自勤　王　兵　孙　霞　著

科 学 出 版 社

北　京

内 容 简 介

本书集中介绍了薄膜科学中的关键部分——薄膜生长. 全书由五个方面15章的内容组成：第一至四章主要从薄膜的角度介绍相平衡和晶体表面原子结构的基础知识. 第五至七章主要介绍薄膜中的缺陷和扩散. 第八、九章主要介绍薄膜生长的三种模式和成核长大动理学. 第十至十三章主要介绍金属薄膜、半导体薄膜、氧化物薄膜的生长和生长中出现的分形现象. 第十四、十五章介绍薄膜制备和研究的各种方法. 本书不仅系统地介绍了有关薄膜生长的固体物理学知识，而且介绍了薄膜生长的前沿进展和薄膜检测的各种先进方法.

本书可作为固体物理、材料科学专业的研究生教学用书，也可供从事薄膜研制和生产的科技人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

薄膜生长/吴自勤, 王兵, 孙霞著. — 2版. —北京: 科学出版社, 2013

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-036731-0

Ⅰ. ①薄… Ⅱ. ①吴… ②王… ③孙… Ⅲ. ①薄膜生长 Ⅳ. ①O484.1

中国版本图书馆CIP数据核字 (2013) 第031894号

责任编辑: 钱 俊 周 涵／责任校对: 包志虹

责任印制: 钱玉芬／封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

北京源海印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年9月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2013年3月第 二 版 印张: 23 1/2

2013年3月第六次印刷 字数: 450 000

定价: 96.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

《薄膜生长》第一版出版于 2001 年 9 月, 到 2010 年 1 月第五次印刷, 共印刷 8300 册. 这说明, 此书作为研究生教材拥有较广泛的读者.

正如《薄膜生长》第一版前言所述, 随着固态高科技产业的迅速发展, 薄膜科学和技术愈来愈受到重视, 薄膜领域中科研和生产的联系愈来愈紧密. 这十几年来出现了不少薄膜生长、薄膜结构、薄膜研究方法的新知识, 需要把它们补充到本书的专题部分中去 (基础部分基本上没有变动).

这些新增加的内容主要是：

1) 本书第二版增加了 11.7 节 “石墨烯的制备、结构和性质” 和 11.8 节 “拓扑绝缘体的制备、结构和性质”. 这两节介绍近年来得到广泛重视的新型薄膜材料。石墨烯是近乎完美的二维材料. 由于石墨烯独特的电子结构、优异的物理性质及潜在的应用前景, 它的发现获得 2011 年度诺贝尔物理学奖. 拓扑绝缘体是近十年来发现的新型固体材料, 其主要特征是固体内部为绝缘体, 其表面态或边缘态是导体, 这种材料具有新奇的量子性质.

2) 本书第二版 13.4 节 “金属诱导非晶半导体薄膜低温快速晶化” 是本书第一版 13.3.2 小节 “非晶态薄膜中的分形晶化” 发展出来的一小节. 过去的内容以基础研究成果为主, 目前增加的最主要是应用基础研究成果。为了使快速晶化的薄膜能满足器件制备的要求, 研究重点集中在使晶态半导体薄膜的晶粒尽可能大、表面尽可能光洁, 并能覆盖宏观器件要求的全部面积.

3) 薄膜研究方法（本书第一版第十五章）中的 “X 射线衍射方法” 的以下 3 小节增加了较多的内容：

15.1.3 节 “高分辨和掠入射 X 射线衍射”;

15.1.4 节 “外延薄膜的一些高分辨 X 射线衍射实验结果”;

15.1.5 节 “掠入射衍射的一些实验结果”.

掠入射 X 射线（与样品表面的夹角为 1 度量级）的全外反射效应显著增强了样品表层的衍射强度, 使高分辨和掠入射 X 射线衍射一起成为纳米量级薄膜三维结构和多层结构的常规研究方法.

4) 本书第一版第十五章中的 “光电子能谱(PES)” 扩充为以下 3 小节：

15.4.1 节 “X 光电子能谱 (XPS)”;

15.4.2 节 “紫外光电子能谱 (UPS)及反向光电子能谱 (IPES)”;

15.4.3 节 “角分辨光电子能谱 (ARPES)”.

反向光电子能谱利用 5∼15eV 入射电子激发出来的发光谱测定价带上面的空能带中电子状态的分布. 这里的 ARPES 特别重要, 它也是一种紫外光电子能谱, 它的突出优点是可以同时测定光电子的能量和动量 (角分辨的功能), 成为测定单晶薄膜以及新型材料的能带结构的先进方法.

5) 本书第十五章中的 "扫描探针显微术 (SPM)" 主要扩充了以下 1 小节：

15.5.1 节 "扫描隧道显微术和谱学 (STM/STS)".

扩充的内容包括近年来得到广泛应用的 STS 谱学方法, 包括一次微分谱和二次微分谱的原理和方法, 以及新发展出来的谱学成像方法. 这些方法主要用于表面电子态的测量 (一次微分谱) 和振动激发态或自旋激发态 (二次微分谱) 的测量. STS 谱学技术已成为表面局域电子态探测的常规方法.

近年来, 电子显微术有很多新的进展, 由于我们有一本新书《微分析物理及其应用》(丁泽军、吴自勤、孙霞、张人佶编著, 中国科学技术大学出版社, 2009) 可供参考, 本书第二版没有作补充.

补充后的第二版字数约为 450000, 比第一版的字数 351000 增加约 1/4, 并且列入科学出版社 "现代物理基础丛书".

为了便于读者查阅有关资料, 本书第二版的末尾增加了索引.

吴自勤　王　兵　孙　霞

2012 年 10 月于合肥

第一版前言

随着固态高科技产业 (集成电路产业、固体发光和激光器件产业、磁记录材料和器件产业等) 的迅速发展, 薄膜科学和技术愈来愈受到重视, 其原因是薄膜的研究和开发对生产的贡献日益增大, 薄膜科学研究成果转化为生产力的速度愈来愈快. 这些产业的一个特点是, 它们使用的单项设备和实验仪器是接近的 (当然整体规模上有很大的差距). 这些产业的另一个特点是, 要求工艺的控制精度达到纳米级水平. 例如, 美国半导体工业界预计 2001 年集成电路中的特征尺寸为 150nm, 互补金属–氧化物–半导体 (CMOS) 器件中栅氧化物的厚度为 2~3nm, 作为欧姆接触的金属硅化物层的厚度为 45nm. 随着集成电路的使用频率的不断增大, 这些尺寸还将不断减小. 半导体激光器件中广泛使用的量子阱和超晶格材料的单层厚度一般为 10nm. 近年来在磁头材料中引起广泛关注的巨磁电阻金属多层膜的单层厚度是 1nm 量级.

正是由于这种情况, 薄膜领域中科学研究和生产的联系变得十分紧密. 没有对薄膜生长的原子过程的深刻了解, 没有在此基础上制定出来的高超的薄膜生长工艺, 要使集成电路的运行速度不断提高, 要使固体激光器的寿命达到几万小时, 要利用巨磁阻现象提高磁记录密度, 都是不可能的.

这些年来, 在高科技产业需求的推动下, 薄膜科学研究的深度和广度不断发展, 这主要表现在：

1. 为了不断提高器件的性能, 要求通过外延生长出缺陷很少的单晶薄膜, 要求它们具有特定的组态 (二维单晶薄膜组成的量子阱和超晶格、一维的单晶量子线、零维的单晶量子点等). 例如, 已经在精确定向的邻晶面衬底上外延生长了包含量子线或量子点的薄膜.

2. 希望深入了解薄膜外延生长的原子过程, 特别是了解促成二维逐层生长的条件或三维岛优先横向生长的条件, 以便更好地控制薄膜工艺. 这里的一个突出例子是通过三维岛优先横向生长得到了缺陷较少的 GaN 外延薄膜, 为 GaN 蓝色固体发光管和激光管产业的兴起提供了材料基础.

3. 改进和发展新的薄膜工艺, 以便更好地控制薄膜的结构和性能. 除了改进分子束外延、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 等方法使它们达到原子级精度外, 还发展了多种溅射方法、脉冲激光熔蒸 (ablation) 方法等.

4. 为了精细地观察薄膜生长过程, 改进和发展了一系列纳米级以至原子级的

研究方法. 这里最突出的例子是多种多样的扫描探针显微术. 目前, 不仅扫描电子显微镜早已纳入集成电路生产线, 高分辨透射电子显微镜和扫描探针显微镜也已经在许多高科技产业的检测部门中发挥着十分重要的作用, 例如 Intel 公司就一贯用最先进的仪器武装它的检测部门.

薄膜的研究丰富了凝聚态物理的内容, 高质量的半导体异质结、量子阱和超晶格、量子点, 为发现量子霍尔效应、分数量子霍尔效应、量子尺寸效应、单电子隧穿效应提供了材料基础. 薄膜的研究推动了晶体学的发展, 例如在超高真空中用原子级分辨率的扫描隧道显微术得出了增原子的表面扩散激活能, 观察到密排衬底上超薄膜的分形生长和再构表面上的各向异形生长以及邻晶面上的台阶流动生长模式, 从而扩展了晶体的成核长大理论.

薄膜的研究和开发为微电子学、光电子学、磁电子学等新兴交叉学科的发展提供了材料基础, 高质量薄膜的生长工艺、有关薄膜的组成、晶体结构和物理性能成为这些新学科的重要组成部分.

作为现代晶体学的组成部分的薄膜生长和相关的基础学科有着密切的联系, 这些学科 (如表面物理、金属物理、衍射物理等) 为薄膜科学技术的发展提供了坚实的理论基础. 例如要深入了解薄膜生长的原子过程, 需要有关衬底表面原子结构和薄膜中的缺陷和扩散的基础知识. 因此本书由以下五部分 (共 15 章) 组成.

一、界面相和表面结构 (1∼4 章);

二、薄膜中的缺陷和扩散 (5∼7 章);

三、薄膜的成核和长大理论 (8∼9 章);

四、金属、半导体、氧化物薄膜的生长和薄膜生长中的分形现象 (10∼13 章);

五、薄膜的制备和研究方法 (14∼15 章).

第一部分主要从薄膜的角度介绍相平衡 (如介绍界面相概念、讨论表面能和界面能对薄膜稳定性的影响) 和晶体表面原子结构 (特别是表面的台面–台阶–扭折结构和再构表面) 的基础知识.

第二部分主要介绍薄膜中的缺陷和扩散. 薄膜中的缺陷可以从衬底延伸出来, 也可以在薄膜生长过程中产生. 获得高质量薄膜的关键是抑制影响器件性能的某些缺陷 (如错配位错和穿过位错) 的产生. 薄膜中的扩散, 特别是短路扩散对薄膜结构有重大的影响, 需要掌握它的规律以趋利避害. 这部分还包括了集成电路工艺中经常采用的双层膜反应扩散过程的推导.

第三部分主要介绍薄膜生长的三种模式和成核长大动理学. 经典理论一般以形成规则外形晶核及规则晶核长大为前提, 近年来超高真空变温扫描隧道显微术显示的多枝杈分形生长、台阶流动和再现的二维逐层生长等现象丰富了成核长大理论

和薄膜的生长模式, 并证实了非线性科学中著名的扩散控制聚集 (DLA) 生长模型. 在这一部分还介绍了薄膜生长的计算机模拟工作.

第四部分主要介绍金属薄膜、半导体薄膜和氧化物薄膜的生长. 除了介绍大量重要的原子级分辨率研究成果外, 综述了若干种金属磁性薄膜 (包括自旋阀巨磁阻多层膜)、半导体薄膜 (包括量子阱和超晶格) 和氧化物薄膜 (包括高温超导体和铁电体) 的生长. 这一部分还介绍了薄膜中出现的分形现象.

第五部分除了介绍一般的薄膜制备和研究方法外, 还介绍多种新的方法, 包括新的溅射、化学气相沉积和激光熔蒸 (ablation) 等制备方法以及新的 X 射线衍射方法 (如掠入射 X 射线衍射)、显微术 (如扫描探针显微术、低能电子显微术) 和表面分析方法等.

在本书的编著中我们整理了过去研究生教学中有关讲稿, 充实了大量当前薄膜生长研究前沿的资料, 包括我们近几年访问美国几所大学 (柏克莱加州大学、斯坦福大学等)、香港科技大学以及参观美国硅谷一些公司获得的资料和知识. 编著中还利用了国内学者和我们在《物理》上发表的一些综述文章. 在编著中我们力图做到：基础概念清楚和易于理解, 尽可能反映当前的学科先进水平, 简明、系统地介绍薄膜制备方法和研究方法.

近 10 年来, 在国内出版了若干本薄膜物理和薄膜材料方面的专著和教材, 其中的以下三本各有特色.

薛增泉等的《薄膜物理》完成于 1989 年, 1991 年由电子工业出版社出版. 它的特色是把原子团物理 (或团簇物理) 和薄膜物理结合起来, 这是一本很有参考价值的著作. 根据该书的特色, 它大量介绍了多晶薄膜, 特别是颗粒膜及其电学性质的知识.

曲喜新等的《电子薄膜材料》1996 年由科学出版社出版. 它的特色是系统介绍微电子技术和光电子技术中使用的超导薄膜、导电薄膜、电阻薄膜、半导体薄膜、介质薄膜、磁性薄膜、压电薄膜和热电薄膜的技术资料, 包括它们的制造技术、组成、性能和应用, 对广大读者, 特别是专业人员很有参考价值.

杜经宁等著, 黄信凡等译, 陈坤基校的《电子薄膜科学》英文原版 1992 年在美国由 MacMillan 出版公司出版, 中译本 1997 年由科学出版社出版. 这是一本为大学生和研究生写的教材, 书中介绍了有关薄膜的材料科学的基础知识、半导体的外延生长和电学、光学性质以及薄膜中的动理学过程和相变, 很有参考价值.

本书集中介绍薄膜科学中的关键部分——薄膜生长, 并且尽可能把近几年来有关的重要结果概括进来, 它可以作为凝聚态物理、材料科学和有关薄膜科学技术专业的研究生的教材, 也可以作为有关专业高年级大学生的教学参考书, 对于从事薄

膜研制和生产的专业人员也有参考价值.

在本书的编写过程中得到张庶元、高琛教授、王晓平副教授、孙霞博士、何维、赵瑾、万威同学的大力协助, 我们在此表示感谢.

由于我们的水平有限, 本书中的错误和缺点在所难免, 我们衷心希望得到读者的指正.

吴自勤　王　兵

2000 年 3 月

于合肥中国科学技术大学

目　　录

第一章　相平衡和界面相

薄膜和体材料一样, 其相平衡也由相应条件下的热力学函数决定, 因此在体材料条件下得到的相图对薄膜中出现的平衡相有指导作用. 薄膜体系中的界面对整个体系具有重要的作用, 有必要通过界面相的概念对界面上的一些重要现象 (如合金元素的偏析) 进行解释. 和液体相比, 固体表面能的测定比较困难, 在本章中介绍了几种测定固体表面能的方法. 固体表面能还可以通过升华热估算出来, 以弥补实验数据的不足. 在本章中以双层膜为例, 说明表面能对薄膜形态的变化有时有决定性的作用.

1.1　相平衡[1−3]

薄膜生长牵涉到相变, 需要必要的热力学、统计物理基础知识. 按照热力学的分类, 相变分为一级相变和二级相变. 一级相变时热力学函数如体积、熵等有突变, 二级相变时热力学函数如体积等连续变化, 但它们的一级微商有突变.

决定一个相是否稳定的热力学函数是吉布斯自由能 G(或吉布斯函数):

$$G = U - TS + PV \tag{1.1}$$

这里 U 是内能, T 是温度, S 是熵, P 是压强, V 是体积. U、S 和 V 是广延量, 即它们的量值和相的原子数成正比, T 和 P 是强度量, 即它们的量值和相的原子数无关.

G 的全微分为

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P \tag{1.2}$$

根据热力学第一定律 (系统的内能的增量 $\mathrm{d}U$ 等于系统得到的热量 $T\mathrm{d}S$ 和外界对系统做的功 $-P\mathrm{d}V$ 之和)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{1.3}$$

由 (1.2) 式得到

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \tag{1.4}$$

即 G 是 T、P 的函数, 它是一定 T、P 下判定相稳定的热力学函数, 如固相的 G 低于气相的 G, 则气相不稳定、固相稳定, 这时原子会从气相沉积成薄膜.

一般情况下 G 的三项中 U 最大, TS 其次, PV 项小, 在有些条件下 PV 项可以忽略, 这时 G 转化为自由能 F:

$$F = U - TS \tag{1.5}$$

在固、液相中 PV 项一般很小, F 可以代替 G 作为凝聚相稳定性的判据. 但从

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V \tag{1.6}$$

可以看出, 自由能 F 是 T、V 的函数, 是一定 T、V 条件下判定相稳定的热力学函数. 由于实验一般都是在一定 T、P 下进行的 (由于热胀冷缩, 使 V 固定的实验很难进行), 所以严格来说此时应以 G 判定相的稳定性.

热力学函数焓 H 为

$$H = U + PV \tag{1.7}$$

因此

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P \tag{1.8}$$

由热力学第一定律得到

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \tag{1.9}$$

在固定压强 ($\mathrm{d}P = 0$) 下,

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q \tag{1.10}$$

即固定压强下焓的变化表示热量的变化 ($\mathrm{d}Q$). 在一级相变 (气固或液固相变) 时出现的潜热就是焓的突变, 并经常用 ΔH 表示. 一级相变时还有体积的突变 ΔV. 气相–液相转变时 ΔH 和 ΔV 相当大, 液相–固相转变时 ΔH 和 ΔV 相对小得多. 因此气相–固相转变时的 ΔH 和 ΔV 和气相–液相转变时相近.

1.2　元素和合金的相图[2]

元素的相图一般以压强 P 和温度 T 为坐标, 图 1.1 中标出 Zn 的气、液、固相的稳定区域 (P 在 1 个大气压以下, T 在沸点 T_b 以下), 在各相区的界线上两相平衡. 在三相点 (T_tr, P_tr) 三相共存.

在三相点以上的一定压强下, 随着温度的下降, 气相先转变为液相, 再转变为固相, 在三相点以下的一定温度下气相直接转变为固相.

合金的相图除了 P 和 T 之外, 还需增加组分 c(%), 但实际的情况是: 一般合金相图均在固定的大气压下由实验测定. 因此, 在合金相图中以 T 和 c 为坐标, 标明以 A 或 B 元素为基的固溶体区, $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n$ 的化合物区, 由固溶体–固溶体、固溶体–化合物、化合物–化合物等组成的复相区, 以及固相、液相共存区. 图 1.2 是无限固溶体的相图 (a)、有限固溶体的共晶相图 (b) 和有中间相 AlSb 化合物的相图 (c).

在图 1.2(a) 中存在三个相区：液相区 L, 固相区 S 和固液两相共存区 (L+S). 在图 1.2(b) 中除液相区 L 外, 有两个固溶区 α 和 β, 两个固液共存区 (L+α) 和 (L+β) 和一个两固相共存区 (α + β). 图中 c_{E} 是共晶组分, T_{E} 是共晶温度 (以 K 为单位), 它比 A、B 组分的熔点低得多. 图 1.2(c) 相当于由 Al 和 AlSb、AlSb 和 Sb 两个共晶相图联合组成. AlSb 的熔点远远高于 Al 和 Sb 的熔点, 说明它的结合能 (或键能) 比 Al 和 Sb 的固相大得多.

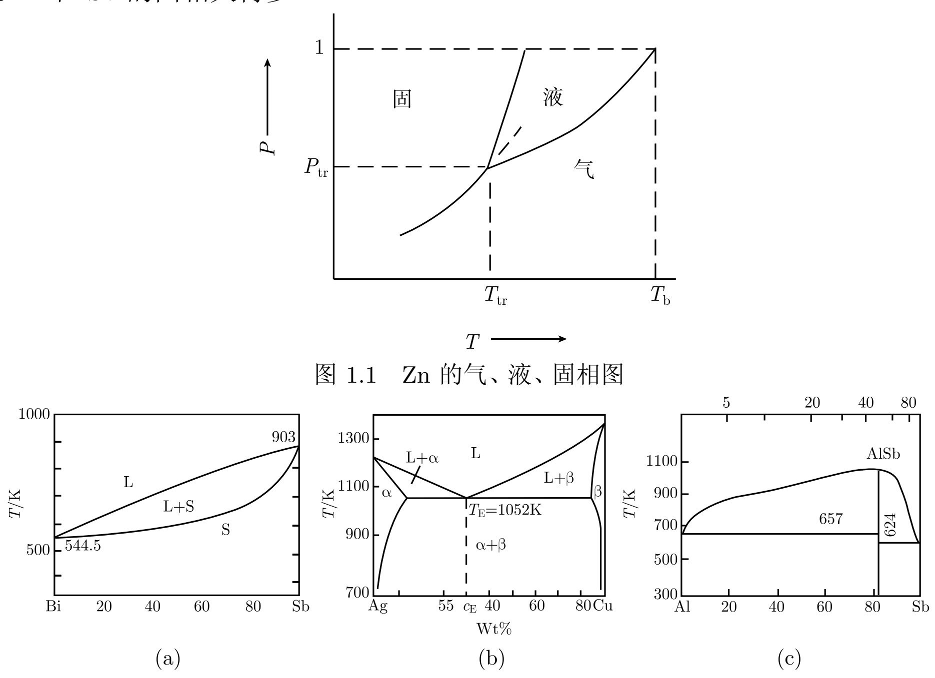


图 1.1　Zn 的气、液、固相图

图 1.2　无限固溶体的相图(a)、有限固溶体的共晶相图(b) 和有中间相 AlSb 化合物的相图(c)

可以利用热力学中的相律说明相图上各相区的自由度数 f. 相律的表达式是

$$f = C - K + 2 \qquad (\text{参变量有两个：}P\text{和}T)$$

或

$$f = C - K + 1 \qquad (\text{参变量只有一个：}T)$$

这里 C 是组元数, K 是相数, 2 或 1 是参变量数. 如图 1.1 的参变量数为 2, 它的气、液、固相区的 C 和 K 均为 1, 因此自由度数为 2, 它们均占据一块面积, 单相区内 P 和 T 可以自由变动. 相图上三条两相共存的边界线上两相共存, $K = 2$, 因此 $f = 1$, 两相共存的边界线上 P 和 T 之间有函数关系, 只有一个自由度. 三相点上 $K = 3, f = 0$, 自由度数为 0, 因此三相点是定点. 图 1.2 上二元系的情况类似, 此时 $C = 2$, 参变量数为 1, 根据相律, 单相区的自由度数为 2, 它们各占据一块温度 T 和组分 c 可以自由变动的区域. 两相区虽然也占据一块区域, 但组分 c 由两侧的相边界线决定 (即 c 是由边界线决定的 T 的函数), 不可以自由变动, 能自由变动

的是温度 T, 只有一个自由度. 三相共存时 $f=0$[图 1.2(b) 共晶温度水平线], 各相的组分和温度均固定不变.

1.3 固溶体的能量[3]

如果 A、B 具备晶体结构相同、原子半径相近等条件, 两者可以组成从纯 A 至纯 B 的连续固溶体 [图 1.2(a)]. 但一般情况下, 它们只能分别形成以 A 为主和以 B 为主的有限固溶体 [图 1.2(b)].

可以用简单的统计物理原理说明固溶体的形成. 在最近邻近似下, N 个 A、B 原子 (B 原子所占的比值为 c) 组成的合金的内能 U 可以表示为

$$U=-N(1-c)[z(1-c)u_{\mathrm{AA}}+zcu_{\mathrm{AB}}]/2-Nc[z(1-c)u_{\mathrm{AB}}+zcu_{\mathrm{BB}}]/2 \tag{1.11}$$

这里前一项是 $N(1-c)$ 个 A 原子的键能, 后一项是 Nc 个 B 原子的键能, 式中 z 是配位数 (最近邻数), u_{AA}、u_{AB}、u_{BB} 分别是 A–A、A–B、B–B 原子之间的键能, 1/2 的出现是由于计算总键能时两个原子间的一个键被来回多算了一倍. 经整理后得到

$$U=-N(1-c)zu_{\mathrm{AA}}/2-Nczu_{\mathrm{BB}}/2-(1-c)cNz[u_{\mathrm{AB}}-(u_{\mathrm{AA}}+u_{\mathrm{BB}})/2] \tag{1.12}$$

图 1.3 是 U 随 c 变化的曲线, 其中的虚直线代表 (1.12) 式中的前两项, 它们是 A 和 B 分别组成晶体时 (A 原子周围有 z 个 A 原子, B 原子周围有 z 个 B 原子)U 随组分的变化曲线. 向上凸的曲线是 $u_{\mathrm{AB}}<(u_{\mathrm{AA}}+u_{\mathrm{BB}})/2$ 时的曲线, 它表示A–B 成键得到的能量比 A–A、B–B 键能的平均值小, 使 (1.12) 式中的第三项由负变正, 曲线上凸表示如果 A、B 原子形成固溶体将使内能 U 显著增加, 此时系统变得不稳定、趋向于 A 和 B 分别组成纯的晶体 (趋向于回到虚直线). 下凹曲线是 $u_{\mathrm{AB}}>(u_{\mathrm{AA}}+u_{\mathrm{BB}})/2$ 时的曲线, 它表示 A、B 原子形成合金将使能量显著减小, 此时系统更稳定, 即 A、B 形成固溶体更有利 (偏离虚直线).

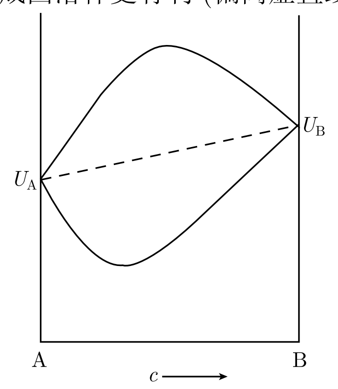


图 1.3 两种键能条件下固溶体内能 U 随组分 c 的变化

1.4 固溶体的组态熵[3]

如前所述, 凝聚态的相稳定性的判据是 $F = U - TS$, 在 T=0K 时, U 决定相稳定性, T 不等于零时, 还需考虑熵的作用. 一般认为: A、B 分离或 A、B 形成合金时热振动引起的熵的差别可以忽略, 因此熵的变化主要由组态熵决定. 根据统计物理, 两种原子混合引起的组态熵

$$S = k \ln W \tag{1.13}$$

这里 W 是 A、B 原子混合排列的可能的方式数, 即

$$W = N!/Nc!N(1-c)! \tag{1.14}$$

根据斯特林公式

$$\ln(N!) = N(\ln N) - N \tag{1.15}$$

得到

$$S = k[N \ln N - N - Nc \ln Nc + Nc - N(1-c) \ln N(1-c) + N(1-c)]$$

即

$$S = -Nk[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \tag{1.16}$$

这是一个 c=0.5 两侧对称的函数, 在 c 趋于 0 或 1 时, 它的斜率趋于负无限大或正无限大, 即在 c 靠近 0 和 1 时它都下降得很快, 见图 1.4 中的 $-TS$ 曲线, 图中还将热振动熵引起的 $-TS_{热}$ 考虑进来得到两种 $U - TS_{热}$ 分别下凹和上凸的曲线. 这样自由能 F 在 $u_{\mathrm{AB}} > (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2$ 时下凹得更深 [图 1.4(a)], 在一定条件下形成无限固溶体 [图 1.2(a)]. 在 $u_{\mathrm{AB}} < (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2$ 时在 c 靠近 0 和 1 的局部区间也出现下凹 [图 1.4(b)]. 这就是说, 固溶体的组态熵使 A 中固溶 B 和 B 中固溶 A, 即形成有限固溶体 [如图 1.2(b) 中的 α 和 β 固溶体]. 在一定温度范围内, 随温度的上升, $-TS$ 项的作用更加显著, 有限固溶体中合金元素含量将增加, 即 α 和 β 固溶体的范围扩大.

A、B 形成合金后可以有两种状态: 无序固溶体和有序固溶体. 以 A、B 原子比为 1:1 的体心立方合金为例, 无序时体心立方的晶胞顶角和体心的位置上 A、B 原子的占有率均为 1/2. 此时以上能量和组态熵的计算式分别给出

$$U = -\,0.25zN[u_{\mathrm{AB}} + (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2] \tag{1.17}$$

$$S = -\,Nk \ln(0.5) = 0.693Nk \tag{1.18}$$

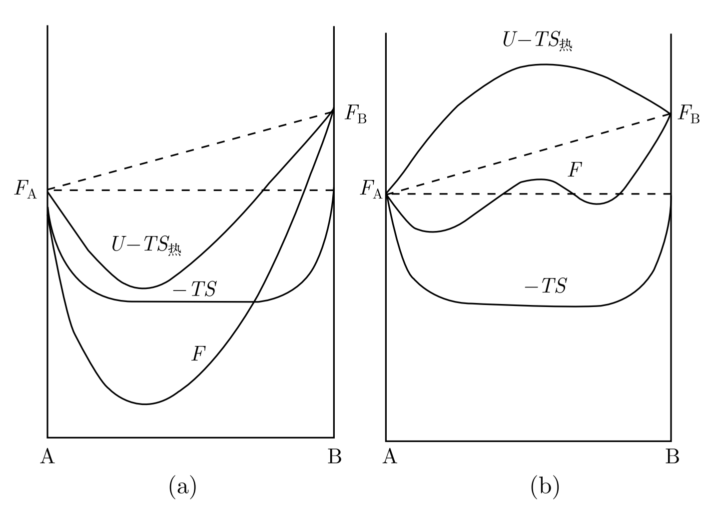


图 1.4　两种键能条件：$u_{AB}-(u_{AA}+u_{BB})/2>0$(a) 和 $u_{AB}-(u_{AA}+u_{BB})/2<0$(b) 的自由能曲线

有序时, 体心立方晶胞的顶角位置为 A 原子占有, 体心位置为 B 原子占有. 在最近邻近似下晶体内只有 AB 键, 因此

$$U'=-zNu_{AB}/2 \tag{1.19}$$

由于 $u_{AB}>(u_{AA}+u_{BB})/2$, 因此有序时的 U'[(1.19) 式] 低于无序时的 U[(1.17) 式]. 但是, 有序时可能的排列方式只有一种, 即 $W=1$, 因此组态熵 $S=0$, 比无序时小. 由此可见, T 很小时, U 起主要作用, 合金为有序固溶体. T 足够高时, $-TS$ 项起主要作用, 合金为无序固溶体, 此时的点阵是体心立方 (bcc) 点阵 [(2.1) 式中的基元是半个 A 和半个 B]. A、B 原子比为 1:1 的体心立方合金有序化后晶体点阵变为简单立方点阵 (基元是一个 A 和一个 B), 在 X 射线衍射谱出现一些由无序时 bcc 点阵系统消光而不出现的衍射峰, 如有序时出现 (100)、(111) 等衍射峰, 而在无序的 bcc 点阵中只出现 (110)、(200) 等衍射峰. 在电子衍射图中也出现类似的现象.

1.5　界　面　相

薄膜生长过程一般是气相中原子沉积到固态衬底之上, 它是发生在两个相的界面上的过程. 根据热力学, 两相之间可形成界面相. 一般把真空 (气压很低的气相) 和固体的界面称为表面, 而将固、液或固、固相间的界面称为界面. 界面相具有不同于体相的特点, 如图 1.5 所示纯元素固相 (S) 和液相 (L) 间有一厚度 δ 很小的密度变化区, 可以把密度急剧变化的范围定义为界面相 (I). 但这样的定义有任意性,

因为所谓急剧变化难于精确定义, 不仅如此, 还要使界面相的热力学量和 δ 的选取无关.

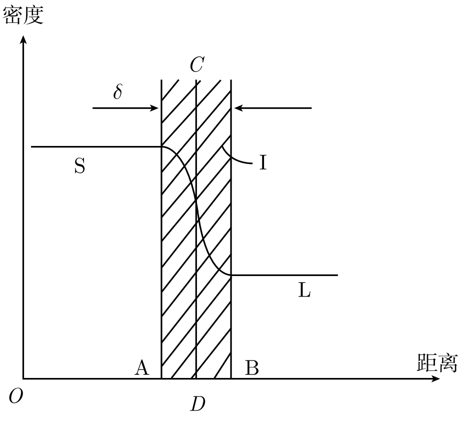


图 1.5 固、液相间的界面相

吉布斯在 1877 年就把界面相定义为一个无限薄的几何面, 如图 1.5 中的 CD 面. 这样 CD 面两侧 S、L 相体积为 V_{S} 和 V_{L}, 系统的总质量为

$$M' = \rho_{\mathrm{S}} V_{\mathrm{S}} + \rho_{\mathrm{L}} V_{\mathrm{L}} \tag{1.20}$$

这里的 ρ_{S}、ρ_{L} 是固相、液相的密度.

但是实际的系统可以如图 1.5 那样分为 S、L、I 三区, 其总质量 M 为

$$M = M_{\mathrm{S}} + M_{\mathrm{L}} + M_{\mathrm{I}} \tag{1.21}$$

适当选定 CD 位置后可以使

$$M' = M \tag{1.22}$$

这就是说用总质量不变这一约束确定 CD 面 (界面相) 的位置. 下面通过这样定义的界面相, 推导出界面张力和界面能的关系以及吉布斯吸附方程. 这时系统的内能的微分可写为

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}U_{\mathrm{S}} + \mathrm{d}U_{\mathrm{L}} + \mathrm{d}U_{\mathrm{I}} = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \gamma\mathrm{d}A \tag{1.23}$$

各相 (固相、液相、界面相) 的内能的微分分别为

$$\mathrm{d}U_{\mathrm{S}} = T\mathrm{d}S_{\mathrm{S}} - P\mathrm{d}V_{\mathrm{S}} \tag{1.24}$$

$$\mathrm{d}U_{\mathrm{L}} = T\mathrm{d}S_{\mathrm{L}} - P\mathrm{d}V_{\mathrm{L}} \tag{1.25}$$

$$\mathrm{d}U_{\mathrm{I}} = T\mathrm{d}S_{\mathrm{I}} + \gamma\mathrm{d}A \tag{1.26}$$

$\gamma \mathrm{d}A$ 是界面张力 γ 使界面相界面面积 A 增大引起的内能的增大. 它和 $P\mathrm{d}V$ 的符号相反, 因为外界压强 P 使体相体积 V 缩小时做的功使体相内能增大. 由(1.23)~(1.26)式可见, (1.23) 式中的

$$T\mathrm{d}S = T(\mathrm{d}S_\mathrm{S} + \mathrm{d}S_\mathrm{L} + \mathrm{d}S_\mathrm{I})$$
$$P\mathrm{d}V = P(\mathrm{d}V_\mathrm{S} + \mathrm{d}V_\mathrm{L})$$

从 (1.23) 式和 (1.26) 式可得

$$\gamma = (\partial U/\partial A) = (\partial U_\mathrm{I}/\partial A) \tag{1.27}$$

根据 $F = U - TS$ 和 $G = U - TS + PV$, 可得到系统的自由能 F 和吉布斯自由能 G 的微分为

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \gamma\mathrm{d}A$$
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \gamma\mathrm{d}A$$

相应地可以得到固相、液相、界面相的 $\mathrm{d}F_\mathrm{S}$、$\mathrm{d}F_\mathrm{L}$、$\mathrm{d}F_\mathrm{I}$ 和 $\mathrm{d}G_\mathrm{S}$、$\mathrm{d}G_\mathrm{L}$、$\mathrm{d}G_\mathrm{I}$, 并得到

$$\gamma = (\partial F/\partial A) = (\partial F_\mathrm{I}/\partial A) = (\partial G/\partial A) = (\partial G_\mathrm{I}/\partial A) \tag{1.28}$$

界面张力 γ 和压强 P 一样是强度量, 它不随面积 A 而变化.

由热力学得出：界面相得到的功为

$$\mathrm{d}W = \gamma\mathrm{d}A$$

这里 γ 是界面张力. 从热力学可知：外界对界面相做功引起自由能的变化, 即

$$\mathrm{d}F_\mathrm{I} = \mathrm{d}W = \gamma\mathrm{d}A \tag{1.29}$$

强度量不随 A 而变, 上式积分后得

$$F_\mathrm{I} = \gamma A \tag{1.30}$$

由此可见, 界面张力是单位面积界面的自由能.

由于界面相体积为零, PV 在界面相的吉布斯自由能 G 中不出现, 因此对界面相来说, 自由能和吉布斯自由能相等, 即

$$G_\mathrm{I} = F_\mathrm{I} = \gamma A \tag{1.31}$$

显然, 界面相自由能对温度 T 的偏微商为 $\partial F_\mathrm{I}/\partial T = A\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T = -S_\mathrm{I}$, 从内能和自由能的关系 $U_\mathrm{I} = F_\mathrm{I} + TS_\mathrm{I}$ 可知

$$U_\mathrm{I} = A\left(\gamma - T\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right) \tag{1.32}$$

即界面能

$$\alpha=\frac{U_{\rm I}}{A}=\gamma-T\frac{{\rm d}\gamma}{{\rm d}T} \tag{1.33}$$

这是一个重要的关系式, 它告诉我们：界面张力 γ 是单位面积界面的自由能, 而界面能 α 是单位面积界面的内能, T=0K 时二者才相等. ${\rm d}\gamma/{\rm d}T$ 一般小于 0, 所以界面能一般大于界面张力, 即 $\alpha>\gamma$[4].

对二元素或多元素组成的系统也可以类似地定义界面相, 但此时只能选定其中的一种元素总质量不变来定义界面 CD 的位置. 如选多元系的主要元素 1 来定义界面 CD 的位置, 则 ${\rm d}M_1$=0, 其他 i 元素的 ${\rm d}M_{i\rm I}\neq 0$, 它们被称为界面剩余元素, 这时 ${\rm d}U_i$ 中将增加化学势 μ_i 的贡献, 即将 (1.26) 式变为

$${\rm d}U_{\rm I}=T{\rm d}S_{\rm I}+\gamma{\rm d}A+\sum\mu_i{\rm d}M_{i\rm I} \tag{1.34}$$

这里 i 从第 2 种元素开始. 化学势 μ_i 也是强度量 (单位摩尔的量), 上式表示强度量 T、γ、μ_i 一定时, 广延量 S、A、$M_{i\rm I}$ 的改变引起界面相内能的变化. 积分后得

$$U_{\rm I}=TS_{\rm I}+\gamma A+\sum\mu_iM_{i\rm I} \tag{1.35}$$

此式的全微分是

$${\rm d}U_{\rm I}=T{\rm d}S_{\rm I}+S_{\rm I}{\rm d}T+\gamma{\rm d}A+A{\rm d}\gamma+\sum(\mu_i{\rm d}M_{i\rm I}+M_{i\rm I}{\rm d}\mu_i) \tag{1.36}$$

和 (1.34) 式相减后得

$$S_{\rm I}{\rm d}T+A{\rm d}\gamma+\sum M_{i\rm I}{\rm d}\mu_i=0 \tag{1.37}$$

它可以改写为

$${\rm d}\gamma=-\frac{S_{\rm I}}{A}{\rm d}T-\sum\frac{M_{i\rm I}}{A}{\rm d}\mu_i\quad(i=2,3,\cdots) \tag{1.38}$$

这就是 Gibbs 吸附方程. 例如二元系恒温 (${\rm d}T$=0) 时有

$${\rm d}\gamma=-\frac{M_{2\rm I}}{A}{\rm d}\mu_2 \tag{1.39}$$

即界面相中第 2 种元素的量可以使界面张力变化. 反过来也可以由界面张力随化学势的变化 (如过程与压强有关, 化学势可以表示为 $RT\ln P$), 测得界面相的第 2 元素的含量. 它给出：恒定 T、P 下, 二元系界面相合金元素 2 的质量浓度 (即 $M_{2\rm I}/A$) 等于界面张力对合金元素化学势的偏微商的负值. 它可以说明表面或界面可固溶更多的合金原子 (即合金元素的偏析现象). 在薄膜生长中有重要作用的表面活性剂就是一种可以在表面偏析的元素, 它可以显著改变表面能 (或表面张力), 改善薄膜成核时对衬底的润湿性, 显著降低薄膜表面的粗糙度.

如上所述, 热力学研究的对象是体相及体相间的界面相. 但是一般热力学规律对薄膜 (厚度超过纳米量级) 也同样适用, 如对薄膜中相的稳定性它仍起着决定性作用. 只要温度足够高, 时间足够长, 薄膜中的稳定相仍由相图决定. 由于薄膜中界面能和表面能起着更重要的作用, 它们也会影响到薄膜形态的稳定性, 如它们在一定条件下可以使双层膜失稳 (见 1.9 节).

1.6 界面曲率半径对压强的影响

以上关于界面的讨论认为界面是曲率半径无限大的平面. 实际上从气相凝聚成液相或固相时开始的颗粒很小, 它们的曲率半径很小, 使固、液相颗粒内的压强受到很大的影响.

在气相和固相 (或液相) 组成的系统的温度和体积恒定条件下, 单元系的总自由能极小时系统稳定, 即

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}F_{\mathrm{S}} + \mathrm{d}F_{\mathrm{G}} + \mathrm{d}F_{\mathrm{I}} = -P_{\mathrm{S}}\mathrm{d}V_{\mathrm{S}} + \mu\mathrm{d}M_{\mathrm{S}} - P_{\mathrm{G}}\mathrm{d}V_{\mathrm{G}} + \mu\mathrm{d}M_{\mathrm{G}} + \gamma\mathrm{d}A = 0$$

这里 S、G、I 分别代表固相、气相和界面相, 式中已利用了平衡时固相 (或液相) 和气相化学势 μ 相同的条件. 由于体系的总体积不变, 所以有 $\mathrm{d}V_{\mathrm{S}} = -\mathrm{d}V_{\mathrm{G}}$, 由于总质量不变, 有 $\mathrm{d}M_{\mathrm{S}} = -\mathrm{d}M_{\mathrm{G}}$, 由此得出

$$(P_{\mathrm{G}} - P_{\mathrm{S}})\mathrm{d}V_{\mathrm{S}} + \gamma\mathrm{d}A = 0$$

如固相 (或液相) 颗粒为半径为 r 的小球, 则 $V_{\mathrm{S}} = 4\pi r^3/3, A = 4\pi r^2, \mathrm{d}V_{\mathrm{S}} = 4\pi r^2\mathrm{d}r$, $\mathrm{d}A = 8\pi r\mathrm{d}r$, 最后得到

$$P_{\mathrm{S}} - P_{\mathrm{G}} = 2\gamma/r \tag{1.40}$$

即固相 (或液相) 内的压强比气相大, 界面张力 γ 愈大, 两者的差别愈大. 固、气界面或液、气界面的界面张力 γ 相当大, 当 r 小到纳米量级时, 固相颗粒内的压强 P 很大, 从而使晶格常数略为减小. 电子衍射实验已经证实了这一现象.

1.7 晶体表面能、界面能和黏附能

晶体 A 的表面能是由表面两侧原子之间的键被断开引起的, 从而可以从键能 u_{AA} 估算出表面能, 计算时以理想晶体的能量为零点.

键能 u_{AA} 可以从升华热估算出来, 升华热 U_{A} 的单位是 kcal/mol[①]. 它是把 6.02×10^{23} 个原子的键全部断开所需的能量, 在面心立方金属中每个原子有 12 个

① 1cal=4.1868J

键, 但每断开一个键的能量分属 2 个原子, 因此在最近邻近似下

$$u_{\mathrm{AA}} = U_{\mathrm{A}}/(6 \times 6.02 \times 10^{23}) \tag{1.41}$$

表 1.1 给出一些金属在熔点时的升华热 ΔH_{S} 和液态金属的蒸发热 ΔH_{V}, 从中可以看出蒸发热一般为升华热的90%左右[5], 因此如无升华热数据, 也可以从蒸发热进行估算. 面心立方金属的蒸发热 U_{A}一般约为60~80kcal/mol, 即约为 $(3.9\sim5.2)\times 10^{-12}$erg/atom①, 除以 6 后得到：一般金属的键能 u_{AA} 约为 $(0.65\sim0.87)\times10^{-12}$ erg 或 0.41~0.54eV. 这些数据说明：金属键是相当强的键. 类似的估算得出：共价键也是强键.

表 1.1 一些金属在熔点时的升华热 ΔH_{S} 和蒸发热 ΔH_{V}

	Zn	Ag	Au	Fe	V	Mo
ΔH_{S}/(kcal/mol)	30.1	65.3	88.7	88.7	120	134
ΔH_{V}/(kcal/mol)	27.5	60.5	81.7	84.6	106	128

(1.41) 式是在最近邻近似下得到的, 如果已知两原子间的对势, 也可以不限于最近邻, 如简单立方晶体中除了 6 个最近邻, 还有 12 个次近邻, 8 个第三近邻等. 如果此晶体沿着 (100) 面断开, 则表面上每个原子被断开的最近邻、次近邻、第三近邻键数分别是 1、4、4. 简单立方晶体升华时每个原子被断开的最近邻、次近邻、第三近邻键数分别是 3、6、4. 每一个原子的升华热 H 可以表示为最近邻、次近邻、第三近邻键能之和：

$$H = 3\phi_1 + 6\phi_2 + 4\phi_3$$

这里 ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3 是最近邻、次近邻和第三近邻键能. 令简单立方晶体 (100) 面表面能为 α_{100}, 显然

$$\alpha_{100} = (\phi_1 + 4\phi_2 + 4\phi_3)/2s$$

这里 s 是 (100) 面上一个原子的面积, 除以 2 是由于所需键能分别属于两个表面. 因此 $s\alpha_{100}$ 就是表面上一个原子的最近邻键、次近邻键、第三近邻键被断开时所需的能量. 它和一个原子的升华热的比值是

$$s\alpha_{100}/H = (\phi_1 + 4\phi_2 + 4\phi_3)/(3\phi_1 + 6\phi_2 + 4\phi_3)$$

(110) 和 (111) 面被断开时得到类似的、但系数不同的表达式. fcc 金属中应用 Lennard-Jones 势得到的 (100)、(110)、(111) 面上述比值分别为 0.224、0.235、0.216. 这就是说, 利用已知的原子间对势, 可以得到不同表面的表面能和升华热的比值.

晶体的平移对称性或周期性应延续到无限, 表面的出现意味着周期性的中断,

① 1erg=1dyn·cm=10^{-7}J

因此表面也是晶体的一种面缺陷, 而且它引起的附加能很高 (特别是对强键晶体). 液体表面能也很高, 这是因为液体中原子有近程序, 原子间距离和晶体中原子间距相近, 液体和固体的配位数 (最近邻原子数) 也是相近的. 液体表面张力和它的温度系数比较容易测定, 再由 (1.33) 式算出表面能. 表 1.2 是一些金属液体的表面张力 γ 的值和测定时的温度 T(比熔点略高)[4]. 表 1.3 是一些金属的液体表面张力 γ(由于数据来源不同, 和表 1.2 的值有所不同) 和固、液界面张力 γ_{sl} 的值. 由表 1.3 可见, 固、液界面张力约为液体金属表面张力的 10%. 这说明：固、液界面上固体原子和液体原子之间有大量的互作用, 使界面能比液体表面能小了一个量级.

表 1.2 一些金属液体的表面张力

	Fe	Ni	Au	Cu	Ag	Sb	Zn	Sn	Cd	Pb	NaCl
$T/°\text{C}$	1550	1600	1200	1100	1000	800	550	500	400	400	1000
$\gamma/(\text{erg/cm}^2)$	~ 1821	1720	1120	~ 1318	890	357	778	528	~ 619	433	102

表 1.3 一些金属的液体表面张力 γ 和固、液界面张力 γ_{sl}

	Sn	Bi	Pb	Sb	Al	Ge	Ag	Au	Fe	Pt
$\gamma/(\text{erg/cm}^2)$	610	465	450	320	900	900	880	1030	1200	1800
$\gamma_{\text{sl}}/(\text{erg/cm}^2)$	59	54	33	101	93	181	126	132	204	240

一般情形下表面能大于表面张力. 固体表面能一般又比液体表面能大, 因此可以大体上认为金属固体表面能约为 1000erg/cm^2, 比其他面缺陷如大角晶界 (晶界能约为 500erg/cm^2)、固液相界 (界面能约为 100erg/cm^2)、层错 (能量约为 50erg/cm^2) 和孪晶界 (能量约为 30erg/cm^2) 等的能量高得多. 为了减少表面能, 表面可以发生弛豫和再构, 使表面能减少约 10%.

表面能估算时以无表面的理想晶体 A 或 B 的能量为零点. 界面能也以理想晶体的能量为零点. 如图 1.6 所示, (a) 表示 A、B 晶体断开后分别形成两个表面, 能量分别升高 $2\alpha_{\text{A}}$ 和 $2\alpha_{\text{B}}$, 以简单立方晶体 (001) 为例, $2\alpha_{\text{A}} = u_{\text{AA}}/a^2, 2\alpha_{\text{B}} = u_{\text{BB}}/a^2$, 这里 a 为点阵常数. (b) 为 A、B 两个晶体结合成 A/B 界面的情形, 界面形成后能量降低了 u_{AB}/a^2(最近邻近似, 并设两个晶体的晶格常数相等), 即界面形成后获得的单位面积黏附能 $\alpha_{\text{S}} = u_{\text{AB}}/a^2$, 界面能 α'' 等于原来的两项表面能 α_{A} 和 α_{B} 之和减黏附能 α_{S}, 即

$$\alpha'' = \alpha_{\text{A}} + \alpha_{\text{B}} - \alpha_{\text{S}} = (u_{\text{AA}} + u_{\text{BB}})/2 - u_{\text{AB}} \tag{1.42}$$

一般情形下界面能大于零, 即界面能大于无界面时的能量, 但在 A 和 B 晶体晶格匹配得很好, 并且黏附能 $\alpha_{\text{S}} = u_{\text{AB}}/a^2$ 大, 即 A–B 键能 u_{AB} 大于 A–A 键能和 B–B 键能的平均值 $(u_{\text{AA}} + u_{\text{BB}})/2$ 时, 界面能 α'' 可以小于无界面时的能量, 即无限的 A、B 晶体的能量取为零点时, 界面能可以小于零.

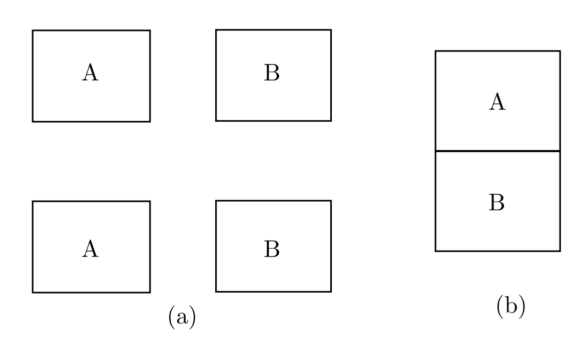


图 1.6 A、B 晶体断开 (a), 断开的 A、B 晶体结合成 A/B 界面 (b)

1.8 固体表面张力的测定方法

液体表面张力比较容易测定, 普通物理实验中用圆环拉离液面的力测定液体的表面张力. 测定毛细现象弯月面的几何参数后通过表面张力和重力的平衡也可以求得液体表面张力.

固体表面张力的测定相当困难. 一种常用的方法是零蠕变法. 如图 1.7 所示, 一根金属细丝 (直径：$2r$, 长：l) 下端挂上载荷 mg. 由于表面张力力图使总表面自由能减小, 如无载荷, 表面张力的作用将使金属丝缩短变粗. 如载荷太大, 金属丝将会被拉长, 这种拉长只能在高温环境中经过很长的时间才能测出, 因此这种高温下的缓慢形变被称为蠕变. 如表面张力 γ 的作用和载荷的作用相互抵消, 就出现零蠕变现象, 金属丝既不缩短也不伸长.

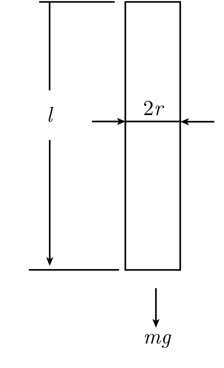


图 1.7 零蠕变法测定表面张力

设细丝的总表面自由能 $\varGamma$ 为

$$\varGamma = 2\pi r l \gamma \tag{1.43}$$

使细丝缩短的力等于总表面自由能 $\varGamma$ 对细丝长度 l 的微商

$$\frac{\partial \varGamma}{\partial l} = 2\pi r \gamma + 2\pi l \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}l}\gamma$$

实验要求金属的蒸发可以忽略, 即金属丝的体积 $V = \pi r^2 l$ 恒定. 由 $\mathrm{d}V = \pi r^2 \mathrm{d}l + 2\pi r l \mathrm{d}r = 0$ 得到 $\mathrm{d}r/\mathrm{d}l = -r/2l$, 代入上式得到

$$\frac{\partial \varGamma}{\partial l} = 2\pi r \gamma - \pi r \gamma = \pi r \gamma$$

零蠕变时载荷和上述使细丝缩短的力相等

$$mg = \pi r\gamma \tag{1.44}$$

由此载荷和金属丝半径 r 即可测得表面张力 γ, 在不同温度下测定 γ 后还可得到表面张力的温度系数 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T$, 再由表面张力和表面能的关系式 (1.33) 得到表面能 α. 表 1.4 是由此法测得的一些实验结果.

表 1.4　一些金属的表面张力和表面能

试样	气氛	温度 T/K	$\gamma/(\mathrm{erg/cm^2})$	$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T$	$\alpha/(\mathrm{erg/cm^2})$
Cu 多晶丝	10^{-5}Torr	1220~1320	1650	−0.55	2350
Cu 单晶 (100)	10atm 氧	1200	970	–	–
Ag 多晶丝	1atm He	1148~1315	1140	−0.47	1678
Au 多晶丝	1atm He	1290~1315	1400	−0.43	2006

注：1Torr=1mmHg=1.33322×10^2Pa

表中表面能 α 由 (1.33) 式得到：它比表面张力 γ 大得多. 温度下降后, γ 增大, $-T(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T)$ 的值减小, 室温下上述材料的表面能比表面张力大得不多. α 实验值比用升华热估算的值小 10%~20%.

另一种测定固体表面张力的方法是在一塑性金属材料平整表面上刻一沟槽, 在近熔点的高温下表面张力的作用将使沟槽变浅以至消失, 在已知扩散系数的条件下根据沟槽形状的变化也可求得固体表面张力.

此外, 还可以用脆性材料的断裂功来估算固体材料的表面张力, 但是实际的断口是粗糙的, 甚至有许多很深的微裂缝, 因此实际断口的面积常常显著超过表观的材料断面面积, 使此法的误差较大.

1.9　表面能对薄膜稳定性的影响

薄膜中表面和界面的作用比体相中的表面和界面的作用要大得多. 例如它们会影响双层膜的稳定性. 如图 1.8(a) 所示, 衬底 S 上先后沉积 B 和 A 两种薄膜, 形成层状结构, 这样的双层膜可能不稳定, 它们有可能转化为图 1.8(b) 所示的柱状棋盘结构. 这里界面能起了决定作用.

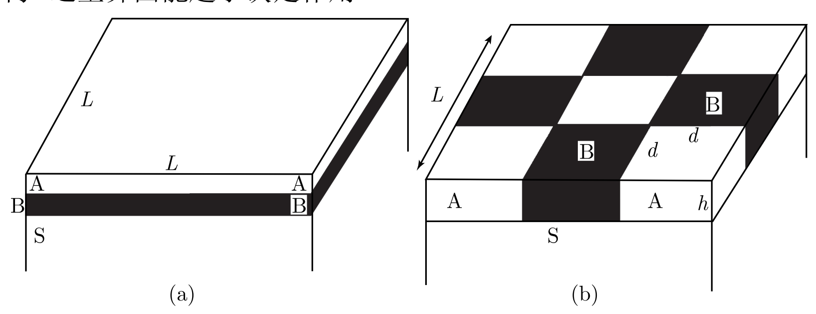


图 1.8　层状双层膜 (a) 和柱状棋盘结构膜 (b) 的比较

显然, 图 1.8(a) 的层状结构的总界面能 Γ_1 可以表示为

$$\Gamma_1 = (\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{AB}} + \gamma_{\mathrm{BS}})L^2 \tag{1.45}$$

这里的 L^2 是薄膜的面积, V、A、B 分别代表真空和两种薄膜 (A 膜在上、B 膜在下), 这里已经忽略薄膜周界的界面能 (因周界面积一般远远小于薄膜面积).

柱状棋盘结构的总界面能 Γ_2 可以表示为

$$\Gamma_2 = (\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{VB}} + \gamma_{\mathrm{AS}} + \gamma_{\mathrm{BS}})L^2/2 + 2\gamma_{\mathrm{AB}}Lh(L/d)$$

式中第一项表示 A 和 B 方柱顶面 (各占面积 L^2 的一半) 引起的能量, 第二项表示 A 和 B 方柱侧界面引起的能量, 这里的 d、h 是方柱的边长和高度, Lh 是一条侧面的面积, $2(L/d)$ 是横向和纵向上侧面的总数, 总侧面面积甚大 (由于方柱尺寸 d 较小, 不能忽略), 但这里和计算 Γ_1 时一样, 也忽略整个薄膜周界的表面能. 上式可以整理为

$$\Gamma_2 = (\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{BS}} + \gamma_{\mathrm{VB}} + \gamma_{\mathrm{AS}})L^2/2 + 2\gamma_{\mathrm{AB}}L^2h/d \tag{1.46}$$

薄膜的层状结构转化为柱状结构的条件是 $\Gamma_1 > \Gamma_2$, 即

$$(\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{BS}})/2 - (\gamma_{\mathrm{VB}} + \gamma_{\mathrm{AS}})/2 + (1 - 2h/d)\gamma_{\mathrm{AB}} > 0 \tag{1.47}$$

这里第一项和第二项是 A/B 膜 (A 膜在上形成 VA 表面, B 膜在下形成 BS 界面) 和 B/A 膜 (B 膜在上形成 VB 表面, A 膜在下形成 AS 界面) 的比表面和比界面能量之差的一半 (两种情况下的 A、B 间界面能在相减过程中抵消). 如 A/B 膜不如 B/A 膜稳定, 则第一项和第二项之差大于零, 这将有助于层状结构转化为柱状结构. 上式的第三项乘以 L^2 后等于层状结构和柱状结构总 A、B 界面能之差. 由此可见, h/d 愈小, 愈有可能实现转化. 如果薄膜厚度很小, $2h$ 远小于棋盘结构内方形柱尺寸 d, 第三项中的 $2h/d$ 可以忽略, 此时如果有

$$(\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{BS}}) - (\gamma_{\mathrm{VB}} + \gamma_{\mathrm{AS}}) + 2\gamma_{\mathrm{AB}} > 0 \tag{1.48}$$

则层状结构转化为棋盘方格横向尺寸 d 远大于高度 h 的柱状结构.

但是, 从转化的动理学过程来看, 转化总是先从细方格柱状结构开始, 这就是说要达到 $2h < d$ 在开始时是困难的. 所以关键是要求 $(\gamma_{\mathrm{VA}} + \gamma_{\mathrm{BS}})$ 比 $(\gamma_{\mathrm{VB}} + \gamma_{\mathrm{AS}})$ 大或小得很少, 使 (1.47) 式得以实现. 其次是 A/B 薄膜总厚度越小 (即 h 越小), 越容易转化为柱状结构. 层状结构向柱状结构转化的一个实例是第十三章中 Au/a-Ge 双层膜的分形晶化.

从上述薄膜层状结构的稳定性的讨论可以看出, 界面张力或界面能在决定薄膜中相的形态方面有重要的作用. 后面还可以看到界面能在薄膜成核长大过程中也有关键作用.

参 考 文 献

[1] 冯端, 等. 金属物理学. 第一卷, 第三章. 北京: 科学出版社, 1987.
[2] 周如松. 金属物理学. 上册, 第十章. 北京: 高等教育出版社, 1992.
[3] 黄昆, 原著, 韩汝琦, 改编. 固体物理学. 第十三章. 北京: 高等教育出版社, 1988.
[4] Bikerman J J. Physical Surfaces. Chapter 2. New York: Academic Press, 1970.
[5] Kubaschewski O, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry. 5th Edition. London: Pergamon, 1979.
[6] Atzmon M, et al. MRS Symposium Proc. Vol. 202. Eds. Thompson C V, et al., 1990.

第二章　晶体和晶体表面的对称性

大多数薄膜由单晶体和多晶体组成, 需要一定的晶体学知识 (主要是平移对称性、点对称性和空间对称性等概念) 对它们进行表征. 薄膜的厚度远比它的横向尺寸小, 在不少场合需要用二维的平移对称性、点对称性和空间对称性进行表征. 在本章中将分别介绍三维和二维晶体结构的上述对称性. 对两者进行比较后可以看出：二维对称性比三维对称性更加简单, 更为直观, 但两者的基本规律是一致的.

2.1　晶体的对称性[1−3]

2.1.1　晶体的平移对称性 (平移群)

晶体结构可以用三维点阵加基元表示, 我们可以写出公式如下：

$$\text{晶体结构} = \text{三维点阵} + \text{基元} \tag{2.1}$$

这里的基元是晶体中全同的最少的原子或分子的集合, 用阵点代表它们之后, 具体的晶体结构就抽象成点阵. 图 2.1(a), (b), (c) 是密堆垛面心立方金属 (Cu、Ag、Au 等), 金刚石 (C、Si、Ge 等) 和 NaCl 的晶体结构. 面心立方金属的基元是一个金属原子, 金刚石结构的基元是一对相距为 1/4 体对角线的 C 原子, NaCl 结构的基元是一对 Na^+ 和 Cl^-, 用基元中的一个原子或离子的中心 (或其他对应点, 如基元的

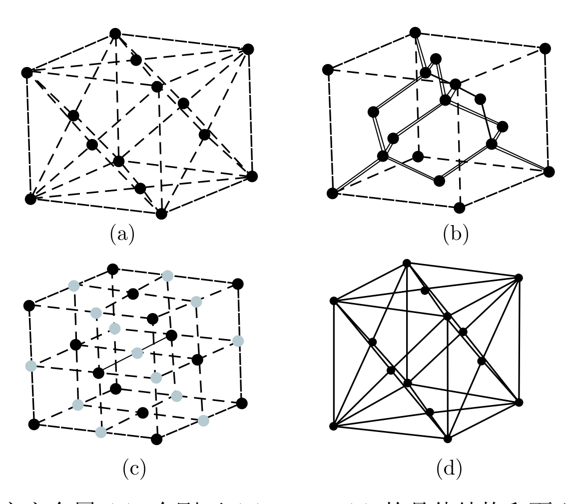


图 2.1　面心立方金属 (a), 金刚石 (b), NaCl (c) 的晶体结构和面心立方点阵 (d)

质心) 代表基元后得到同样的面心立方点阵, 即图 2.1(d).

三维点阵表示三维晶体的平移对称性, 可以使晶体复原的平移对称操作由下式表示

$$\boldsymbol{T} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c} \tag{2.2}$$

这里 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 是三维点阵的元胞 (或初基胞) 基矢, m, n 和 p 是从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整数. 需要指出的是: 点阵的平移对称性体现在它的无限性之中. 假如点阵是有限的, 平移之后点阵就不能复原, 也就是损失了平移对称性. 因此点阵是有限晶体的无限延伸, 以便显示它的平移对称性, 即无限的周期性. 由于一般晶体在三维上的周期数都很大, 我们可以进行这样的延伸. 晶体的所有平移对称操作 $\boldsymbol{T} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$ 的集合被称为平移群, 三维点阵实际上是平移群的几何表示. 在晶体的表面和界面问题中, 不能在垂直表面和界面的方向上保持平移对称性, 但是我们可以在平行表面和界面的方向上具有二维的平移对称性.

三个不共面的基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 组成的平行六面体被称为元胞. 元胞只包括一个阵点 (元胞顶角上共有 8 个阵点, 但每个阵点为 8 个元胞共有, 只有 1/8 属于这一个元胞). 在只包括一个阵点的前提下, 元胞的取法 ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的取法) 是任意的. 为了和晶体的点对称性 (见下节) 一致, 布拉维点阵将晶胞取为和点对称性一致的尽可能小的单位, 它被称为晶胞. 这样的晶胞可以带面心、体心或底心. 按照类似的计数方法, 面心晶胞包括四个阵点, 体心晶胞包括两个阵点, 底心晶胞包括两个阵点, 简单晶胞只包括一个阵点 (等于元胞). 三维布拉维点阵有 14 种.

2.1.2 14 种布拉维点阵和 7 种晶系

图 2.2 是 14 种布拉维点阵. 它们分别是简单三斜、简单单斜、底心单斜、简单正交、底心正交、体心正交、面心正交、三角、简单四方、体心四方、六角、简单立方、体心立方和面心立方点阵 (图 2.2 和表 2.1). 从图可见, 底心正交的晶胞可以划分为更小的元胞, 但此时其正交特征 (三个坐标矢量互相垂直) 不能保持, 因此是不宜采取的. 简单点阵的晶胞已经最小, 它和元胞一致, 但取法不再是任意的. 有些点阵有两种以至三种带心方式, 而有些点阵只有一种带心方式. 这是因为有些带心方式可以被消除, 如底心四方点阵可以划分成更小的不带底心的元胞并仍保持其四方特征, 因此底心四方点阵不存在. 类似地, 面心四方点阵可以划分成更小的不带底心而带体心的晶胞并仍保持其四方特征, 因此面心四方点阵不存在. 这样四方点阵只有两种: 简单四方和体心四方点阵. 又如, 底心立方点阵经过绕体对角线转动 120° 的对称操作会转化为面心立方点阵, 所以立方点阵只有三种: 简单立方、体心立方和面心立方点阵. 只有正交点阵有四种 (简单正交、底心正交、体心正交、面心正交). 一般用大写字母 P 表示简单晶胞, 用 C 表示底心晶胞, 用 F 表示面心晶胞, 用 I 表示体心晶胞.

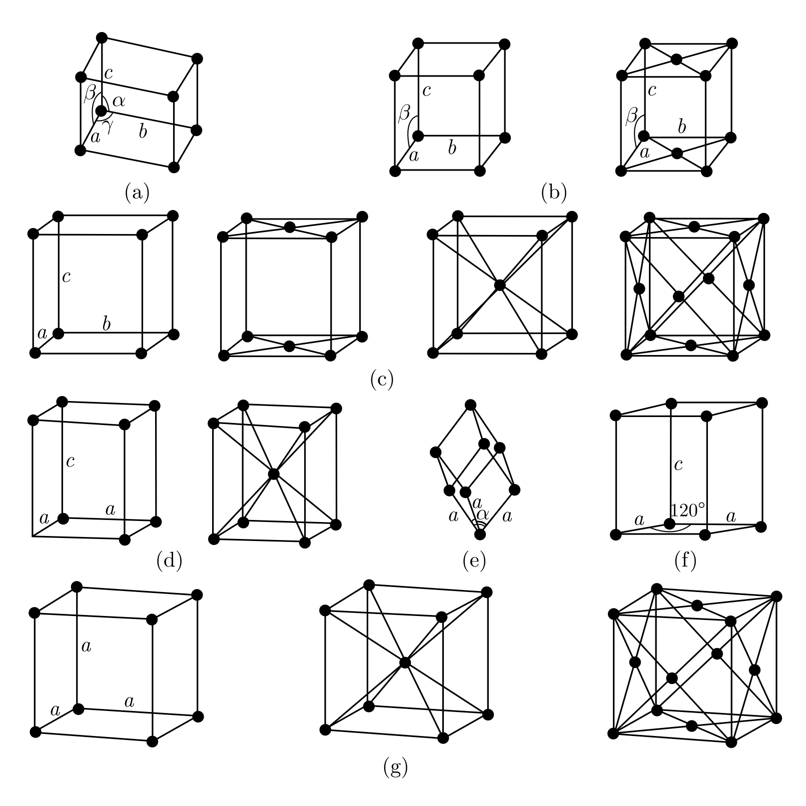


图 2.2 14 种布拉维点阵[3]

表 2.1 14 种布拉维点阵、7 种晶系和 32 种点群

晶　　系	晶胞基矢的特性	布拉维点阵	所属点群
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	简单三斜	$\mathrm{C_1}$, $\mathrm{C_i}$
单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$	简单单斜 底心单斜	$\mathrm{C_2}$, $\mathrm{C_s}$, $\mathrm{C_{2h}}$
正交晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	$\mathrm{D_2}$, $\mathrm{C_{2v}}$, $\mathrm{D_{2h}}$
三角晶系	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$	三角	$\mathrm{C_3, C_{3i}, D_3}$ $\mathrm{C_{3v}, D_{3d}}$
四方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单四方 体心四方	$\mathrm{C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}}$ $\mathrm{D_{4h}, S_4, D_{2d}}$
六角晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	六角	$\mathrm{C_6, C_{6h}, D_6, C_{6v}}$ $\mathrm{D_{6h}, C_{3h}, D_{3h}}$
立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单立方 体心立方 面心立方	T, $\mathrm{T_h}$, $\mathrm{T_d}$, O, $\mathrm{O_h}$

从表 2.1 可见[3], 14 种布拉维点阵按晶胞基矢的几何关系 ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 和 α, β, γ 之间的关系, α, β, γ 分别是基矢 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 之间, 基矢 $\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}$ 之间, 基矢 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 之间的夹角) 划分为 7 种晶系, 即图 2.2 中的 (a) 三斜、(b) 单斜、(c) 正交、(d) 四方、(e) 三角、(f) 六角、(g) 立方等 7 个晶系. 表 2.1 还给出了按 7 种晶系划分的 14 种布拉维点阵和 32 种点群 (见下节) 的熊夫利符号 (最后一栏) 和各晶系的晶胞基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的关系 (长度 a, b, c 和夹角 α, β, γ 的关系).

带心晶胞的平移对称矢量 $\boldsymbol{T}$ 应该表示为

$$\boldsymbol{T} = h\boldsymbol{a}/2 + k\boldsymbol{b}/2 + l\boldsymbol{c}/2 \tag{2.3}$$

这里的 h, k, l 除了是可正、可负的整数外, 还必须根据具体的带心方式作出规定, 如带体心时它们同时为奇数和同时为偶数, 其他带心情况可以有其他的规定. h, k, l 同时为奇数时平移对称矢量 (如 $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{a}/2 + \boldsymbol{b}/2 + \boldsymbol{c}/2$ 等) 包括原点到各个晶胞体心的矢量, 显然, 晶胞的取法是确定的 (为了和晶体的点群对称性一致), 它的体积可以等于元胞体积 (不带心时), 也可以是元胞体积的整数倍 (带心时).

点阵或平移群 (平移对称性)、点群 (点对称性或宏观对称性)、空间群 (空间对称性) 都是从晶体结构中抽象出来的, 它们被用来描述晶体结构的上述各种对称性. 我们不可以先从晶体结构得到点阵, 再从点阵得到这个结构的点群, 因为阵点的对称性已经高于它所代表的基元的对称性. 我们必须仍然从这个晶体结构出发, 正确地得出它的点群. 空间群也需要从晶体结构出发.

这里顺便提一下有关的名词问题. 根据中国物理学会主持制订的《英汉物理学词汇》(赵凯华主编), “lattice” 的第一个译名是 “点阵”, 第二个译名是 “格子”. 考虑到《英汉物理学词汇》中其他相关名词中使用 “点阵” 的次数更多, 我们在下面将主要使用 “点阵” 这一名词.《英汉物理学词汇》还使用已经得到广泛使用的 “晶格” 这一名词, 如 “晶格常数” 等. 这就是说, “点阵”“格子”“晶格” 的意义是相同的. 为了把点阵和晶体结构严格区分开来, 我们将不使用金刚石点阵、NaCl 点阵等名词, 而是使用金刚石结构、NaCl 结构等名词, 因为点阵只有以上 14 种, 金刚石结构和 NaCl 结构都属于面心立方点阵.

2.1.3 32 种点群

点对称操作表示晶体的宏观对称性, 如晶体不同方向上的物理性质的对称性、晶体规则外形的对称性等. 在点对称操作过程中至少有一点不动, 在三维情形下反演中心在操作中不动, 转动轴上的所有点在操作中不动, 镜面上的所有点在操作中不动. 在三维晶体中这些对称操作的集合 (点群) 可以分别具有以下点对称素：1, 2, 3, 4, 6 转动轴 (分别表示转动 360°, 180°, 120°, 90°, 60° 的对称性, 后四种对称素在图 2.3 中分别用实心的椭圆、三角形、正方形、六边形表示) 和 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, 转动反演轴 (除了 $\bar{2}$, 其他对称素在图 2.3 中分别用空心圆、中空三角形、中空正方形、中

空六边形表示). 需要强调的是: 转动反演轴的转动操作和反演操作是紧密联系在一起的, 它们是不同于转动操作和反演操作的新的对称操作. $\bar{2}$ 转动反演轴就是镜面 (在图 2.3 中用直线或大圆弧表示), 如沿 z 轴的 $\bar{2}$ 转动反演轴先使点 (x, y, z) 转动 180° 到达 $(-x, -y, z)$, 紧接着反演到 $(x, y, -z)$, 也就是通过 xy 面上的镜面使点 (x, y, z) 直接反射到 $(x, y, -z)$. 镜面的符号是 m. $\bar{1}$ 转动反演轴就是反演中心, 它表示 (x, y, z) 到 $(-x, -y, -z)$ 的对称操作.

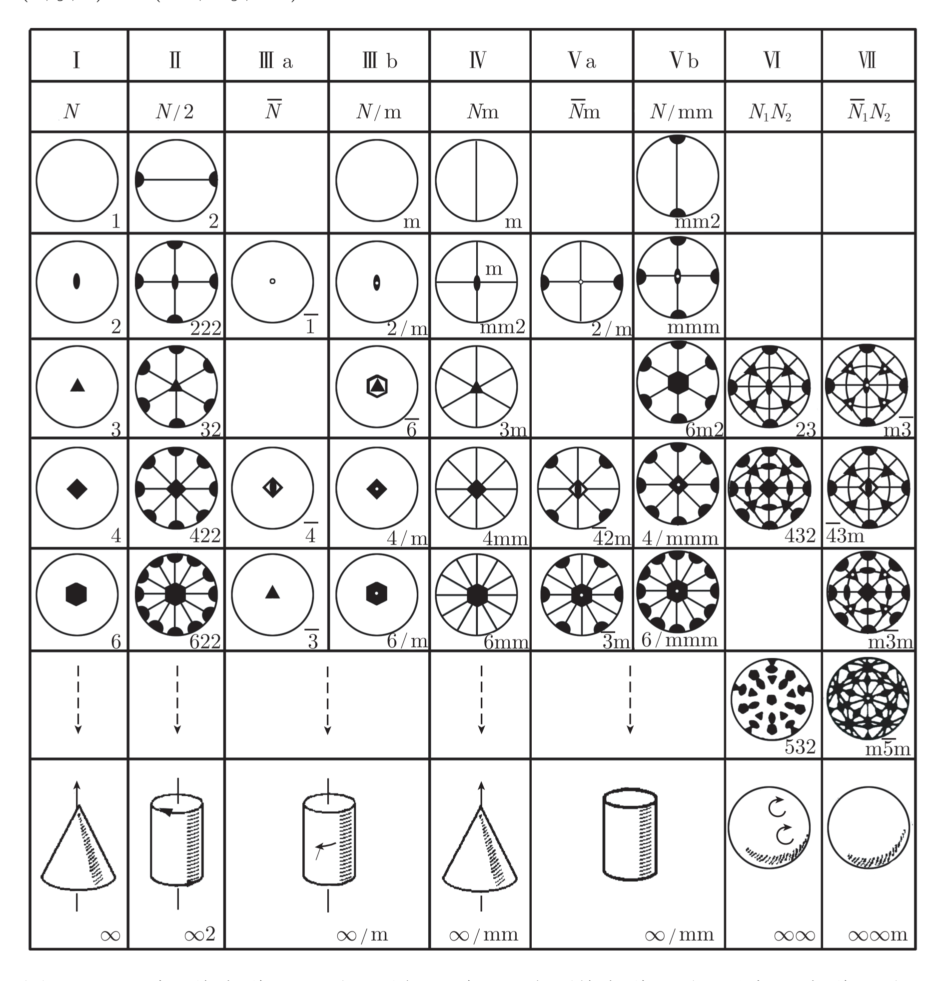


图 2.3 32 种三维点群 (1~5 行, 重复 4 种), 二十面体点群 (6 行) 和极限点群 (7 行)

晶体中由三维点对称素组成的点群有 32 种 (按生成元素划分为 9 族, 有 7 种极限点群, 见图 2.3). 它们是 1(C_1), 2(C_2), 3(C_3), 4(C_4), 6(C_6); 222(D_2), 32(D_3), 422(D_4), 622(D_6); $\bar{1}$(C_i=S_2), $\bar{4}$(S_4), $\bar{3}$(C_{3i}=S_6); m(C_{1h}), 2/m(C_{2h}), $\bar{6}$(C_{3h}), 4/m(C_{4h}), 6/m(C_{6h}); mm2(C_{2v}), 3m(C_{3v}), 4mm(C_{4v}), 6mm(C_{6v}); $\bar{4}$2m(D_{2d}), $\bar{3}$m(D_{3d}); mmm

(D_{2h}), $\bar{6}m2(D_{3h})$, $4/mmm(D_{4h})$, $6/mmm(D_{6h})$; 23(T), 432(O); m $\bar{3}(T_h)$, $\bar{4}$ $3m(T_d)$, $m\bar{3}m(O_h)$. 这里括号前是点群的国际符号, 括号中是点群的熊夫利符号. 最后 5 种点群属于立方晶系, 其主要特征是有 4 根相交的 3 轴或 $\bar{3}$ 轴, 位置相当于立方体的四根体对角线.

图 2.3 用极射赤平面投影方法表示对称素的空间位置. 极射赤平面投影的要点如下：将点群放置在球心处, 除了不动点和反演中心外, 令各对称素和北半球相交. 显然, 轴和球面交出一个点, 镜面和球面交成一个半圆. 从南极向上述交点射出直线和向半圆射出一系列直线 (这一系列直线组成一个平面), 前者和赤道平面相交成点, 后者和赤道平面相交成大圆弧 (包括半圆和直线). 图 2.3 就是这些对称素的极射赤平面投影. 不动和反演中心对称素则位于赤道平面中心.

2.1.4 230 种空间群

一个晶体既可以有平移对称素, 又可以有点对称素. 两者的另一种差别是：前者的位置可以任意选定, 而后者的位置不可以任意选定. 反映平移对称性的点阵的原点可以任意选定, 如 NaCl 晶体中点阵的原点可以选在 Na^+ 上或 Cl^- 上, 也可以选在任一点上 (如 Na^+ 和 Cl^- 连线的 1/3 处). 这是由于代表基元 (一对 Na^+ 和 Cl^-) 的阵点任意选定后不影响点阵体现晶体的平移对称性, 所以它是位置自由的对称性. 当然, 为了和点对称性一致, 应该把点阵的原点取在点对称性高的位置上 (如 Na^+ 或 Cl^- 上). 点群的原点 (如若干对称素的交点) 则不可以任意选定, 举例来说, 如 4 轴可以通过任意一对最近邻的 Na^+ 和 Cl^-, 但不能通过两对平行的最近邻 Na^+、Cl^- 之间的 1/3 处. 所以它是位置确定的对称性.

可以把平移对称性和点对称性组合起来表示晶体结构的空间对称性, 即把点群的所有对称素放置在点阵的确定位置上. 随着放置方式的不同, 在 7 种晶系中共形成 73 种所谓的点空间群, 包括三斜晶系的 2 种、单斜晶系的 6 种、正交晶系的 13 种、三角晶系的 5 种、四方晶系的 16 种、六角晶系的 16 种、立方晶系的 15 种. 此外, 还有 157 种包含有新的空间对称操作的空间群, 因此共有 230 种空间群.

所谓新的空间对称操作是螺旋转动轴和滑移镜面. 螺旋转动轴是转动和平移联合在一起的对称操作, 滑移镜面是镜面反射和平移联合在一起的对称操作. 图 2.4 是螺旋转动轴 2_1, 3_1, 6_1 和 6_2 对称操作的示意图, 图中的不对称四面体代表一组不同的原子组成的基元. 由图可见 2_1 是转动 180° 再平移 1/2 周期的联合操作, 3_1 是转动 120° 再平移 1/3 周期的联合操作, 6_1 是转动 60° 再平移 1/6 周期的联合操作, 6_2 是转动 120° 再平移 2/6 周期的联合操作. 所有螺旋转动轴可以统一由 N_q 表示, 它们是绕轴转动 $q2\pi/N$ 和沿轴平移 q/N 周期的联合操作. 滑移镜面的一个例子是金刚石结构 $c/8$ 处的滑移镜面, 从图 2.1 可见, 这是镜面反射和滑移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/4$ 的联合对称操作. $a/8$ 或 $b/8$ 处有类似的滑移镜面. 将具体的晶体结构延伸到无限

之后, 很容易看出其中的对称素也有无限多个并且具有周期性, 因此可以在一个晶胞内将这些对称素表示出来. 空间群对晶体结构分析很有帮助, 从衍射数据可以确定空间群. 对空间群有兴趣的读者可以参阅晶体学专著和国际晶体学表, 从下面介绍的二维空间群的示意图也可以得到直观的了解.

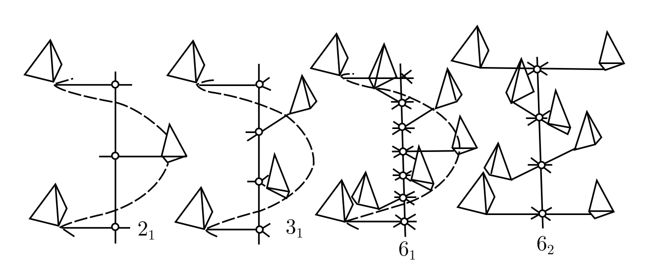


图 2.4 螺旋转动轴 2_1, 3_1, 6_1 和 6_2 的对称操作

14 种点阵、32 种点群和 230 种空间群与已经测定的几十万种晶体结构相比, 其数目很小, 因此, 需要用典型的晶体结构的名称代表一组相同的结构. 如面心立方金属代表金、银、铜等的结构, 体心立方金属代表铁、钼、钨等的结构, NaCl 结构代表 NaCl、KCl、TiC 等的结构.

2.1.5 群的基本概念

我们已经介绍了晶体的平移群、点群和空间群. 现在通过对一个简单的点群的分析来理解群的基本规则, 得到群的基本概念. 考察一个转动群, 它的点对称操作有

$$g_0 = e, g_1 = 3, g_2 = 3^2$$

这里 g_1 表示绕轴 3 反时针转 2π/3, g_2 表示绕轴 3 反时针转 2×2π/3.

显然, 两个 (或几个) 对称操作的相继作用仍是对称操作, 因为每一个操作后的图形重合. 例如 g_1 作用两次等价于 g_2, 并且可以表示为 $g_1 g_1 = g_1^2 = g_2$.

我们规定相继操作 $g_i g_j$ 中 g_j 先作用, 如 $g_1 g_2$ 中 g_2 先操作, g_1 后操作. 此外, g_1 和 g_2 相互倒易, $g_1 = g_2^{-1}$, 即反时针转 2π/3 等于顺时针转 2×2π/3.

在对称操作中还有不发生任何变换的恒等操作 (即单位操作)$g_0 = e = 1$. 几何上这一操作表示不动或绕任何轴转 2π, 任何物体, 包括不对称物体都有这一操作. 初看起来操作 e 似乎没有用处, 实际上它在对称理论中有重要作用. 显然, 任一操作和随后的倒易操作一起等价于单位操作, 即 $gg^{-1} = e$. 几个适当操作的联合也可成为单位操作, 如 $g_1 g_2 = e, g_1^3 = e$ 等等. 其他群的对称操作都有上述普遍的性质, 这说明数学上可以从适当的对称操作的集合归纳出群的概念.

如果不同种类对称素的集合, 如对称素 $\{g_1、g_2、\cdots\}$ 的集合满足下列四项规则 (群的公理), 则它就是群 G.

群的公理是：

(1) 在群 G 中有确定的 "乘法", 使任何一对 $g_i \in G$($\in$ 表示 g_i 属于 G) 和 $g_j \in G$ 的乘积是包含在 G 中的元素 g_k, 即

$$g_i g_j = g_k \in G$$

(2) 群的任何元素的乘法有结合律, 即

$$g_i(g_j g_l) = (g_i g_j) g_l$$

(3) 存在单位元素 $e \in G$, 对任一元素 $g_i \in G$ 有

$$e g_i = g_i$$

(4) 对任一 $g_i \in G$ 存在倒易元素 g_i^{-1}, 使

$$g_i g_i^{-1} = e$$

从上述公理可以推出, 单位元素 e 是唯一的, 而且 $eg_i = g_i e$, 倒易元素也是唯一的, 而且 $g_i^{-1} g_i = g_i g_i^{-1}$.

群可以有一个、数个或无穷多个不同的元素. 群的阶指这些元素的数目. 如阶数有限, 则为有限群, 如前面介绍的 32 种三维点群. 群 $3\{g_0(e), g_1, g_2\}$ 则是阶数为 3 的群. 平移群 $\boldsymbol{T} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$ 是阶数为无穷的群, 显然它也满足上述四项规则 (群的公理).

2.2　晶体表面的对称性

2.2.1　晶体表面的平移对称性

和三维晶体类似, 晶体表面结构可以用二维点阵加基元表示, 写出类似的公式如下：

$$\text{晶体表面结构} = \text{二维点阵} + \text{基元} \tag{2.4}$$

二维点阵表示二维晶体的平移对称性, 晶体表面可以复原的平移操作由下式表示.

$$\boldsymbol{T} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} \tag{2.5}$$

这里 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 是二维点阵的元胞 (或初基胞) 基矢, m 和 n 是整数. 两个基矢组成的平行四边形被称为二维元胞. 元胞只包括一个阵点. 元胞的取法 ($\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的取法) 是任意的. 布拉维点阵将晶胞取为和晶体表面的二维点对称性一致的尽可能小的单位, 这样的晶胞可以带面心. 相应地晶体表面可以复原的平移操作中的系数可以是整数 m 和 n, 也可以是非整数 (如 $m + 1/2, n + 1/2$ 等). 显然, 晶胞的取法是确定的, 它的面积可以等于元胞面积, 或是元胞面积的两倍, 后一情形下晶胞中包含的阵点数也增为两倍.

2.2.2 5 种二维布拉维点阵和 4 种二维晶系

二维布拉维点阵 (国际晶体学表用的名称是二维点阵) 有 5 种. 它们分别是斜角、长方、面心长方、正方和六角点阵 (图 2.5 和表 2.2). 面心长方的晶胞还可以划分为更小的元胞, 但此时其长方特征 (两基矢互相垂直) 不能保持, 因此它被保留下来并以 C 为标记. 其他点阵标记为 P, 表示它们是简单点阵, 即它们没有面心. 这是由于其他点阵划分成更小的元胞后不会影响该点阵的特征, 如正方点阵带面心后可以划分成更小的不带面心的元胞并仍保持其正方特征.

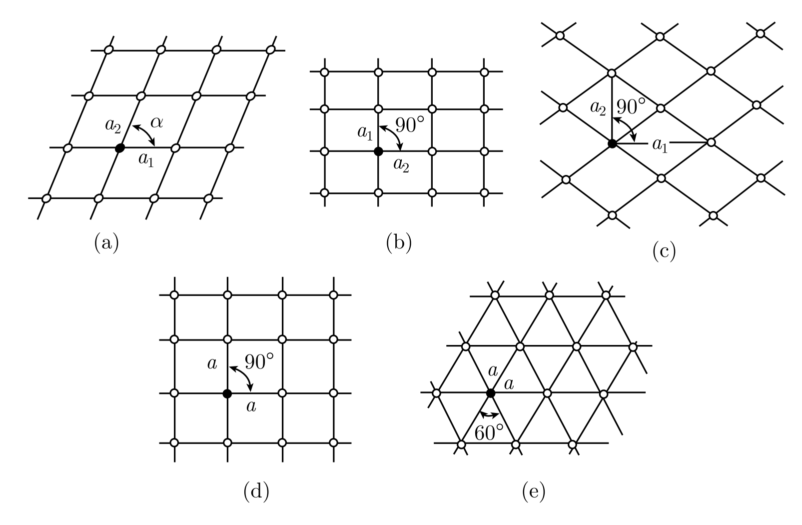


图 2.5 5 种二维布拉维点阵

表 2.2 5 种二维布拉维点阵、4 种二维晶系和 10 种二维点群

<table>
<tr><td colspan="2">晶 系</td><td>斜 角</td><td>长 方</td><td>正 方</td><td>六 角</td></tr>
<tr><td colspan="2">点 群</td><td>1, 2</td><td>1m, 2mm</td><td>4, 4mm</td><td>3, 3m, 6, 6mm</td></tr>
<tr><td colspan="2">布拉维点阵</td><td>P</td><td>P, C</td><td>P</td><td>P</td></tr>
<tr><td colspan="2">基矢关系</td><td>$a \neq b$
$\gamma \neq 90°$</td><td>$a \neq b$
$\gamma = 90°$</td><td>$a = b$
$\gamma = 90°$</td><td>$a = b$
$\gamma = 120°$</td></tr>
<tr><td rowspan="3">点群
符号</td><td>第一位</td><td colspan="4">一般表示 z 轴方向上有几重转动轴</td></tr>
<tr><td>第二位</td><td>无</td><td>垂直 x 轴的镜线</td><td>垂直 x 和 y 轴的镜线</td><td>垂直x, y和u轴的镜线*</td></tr>
<tr><td>第三位</td><td>无</td><td>垂直 y 轴的镜线</td><td>与 x 和 y 轴成 45° 的镜线</td><td>与x, y和u轴成90°的镜线</td></tr>
</table>

* 六角晶系的 x, y 和 u 轴在表面平面内相互间夹角为 120°

以上 5 种布拉维点阵按晶胞基矢的几何关系划分为 4 种晶系, 即斜角 ($a \neq b, \gamma \neq 90°$), 长方 ($a \neq b, \gamma = 90°$), 正方 ($a = b, \gamma = 90°$), 六角 ($a = b, \gamma = 120°$) 等晶系 (三维情形下有 7 种晶系). 表 2.2 给出了按 4 种晶系划分的 10 种点群、5 种

布拉维点阵 (4 种简单点阵以 P 表示, 一种带心点阵以 C 表示), 以及各晶系的点阵基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 的关系 (长度和夹角关系).

如上所述, 我们将反映晶系特点的基矢组成的重复单位称为晶胞. 带心的长方晶胞包含两个阵点. 如果放弃长方晶胞特征, 将带心的长方晶胞划分为面积小一倍的元胞, 这时它只含一个阵点, 但元胞基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 不互相垂直.

带心长方晶胞的平移对称矢量 $\boldsymbol{T}$ 应该表示为

$$\boldsymbol{T} = h\boldsymbol{a}/2 + k\boldsymbol{b}/2 \tag{2.6}$$

这里的 h、k 除了是可正、可负的整数外, 还必须同时为奇数或同时为偶数. h、k 同时为奇数时平移对称矢量包括原点到各个晶胞中心点的矢量, 如 $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{a}/2 + \boldsymbol{b}/2$ 就是晶胞原点到晶胞面心的矢量.

2.2.3 10 种二维点群

二维点对称操作表示晶体表面的宏观对称性, 如表面不同方向上的物理性质的对称性等. 在点对称操作过程中至少有一点不动, 转动轴和表面的交点在操作中不动, 镜线上的所有点在操作中不动.

三维情形下反演中心是一个和 2 重转动轴不同的独立的点对称素. 在二维情形下反演中心和 2 重转动轴等同, 二维晶体表面的点对称素只有 1, 2, 3, 4, 6 重转动轴和镜线 m(相当于三维时的镜面) 等 6 种.

由二维点对称素组成的二维点群只有 10 种 (图 2.6), 比三维点群的 32 种显著减少. 二维点群分别是 1($\mathrm{C_1}$), 2($\mathrm{C_2}$), 3($\mathrm{C_3}$), 4($\mathrm{C_4}$), 6($\mathrm{C_6}$), 1m($\mathrm{C_{1h}}$), 2mm($\mathrm{C_{2v}}$), 3m($\mathrm{C_{3v}}$), 4mm($\mathrm{C_{4v}}$) 和 6mm($\mathrm{C_{6v}}$), 这里括号前是国际符号, 括号中是熊夫利符号.

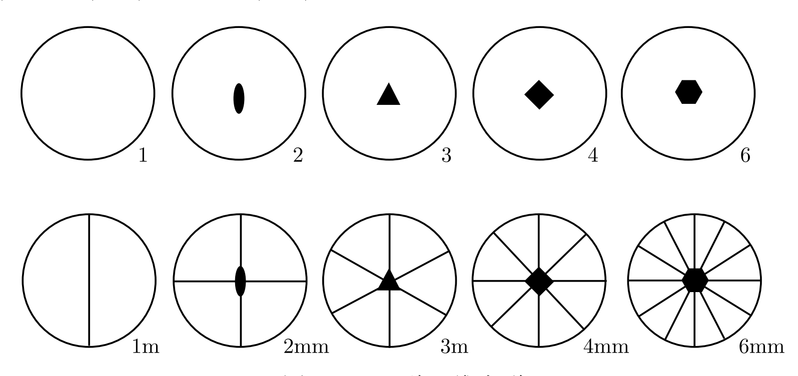


图 2.6 10 种二维点群

点群符号的第一位表示出存在的几重转轴 (此转轴垂直表面, 一般可设定为 z 轴), 第二位和第三位表示镜线的方向, 其具体含义在不同的晶系中有不同的规定 (表 2.2).

三维情形下的 32 种点群包含上述 10 种二维点群, 对应的三维和二维点群中两者的转动轴一致, 二维点群的镜线和三维点群中相应的镜面一致.

2.2.4　17 种二维空间群

对二维的晶体结构的几何分析还得出, 除了单独的平移对称操作和点对称素 (转动轴 1, 2, 3, 4, 6 和镜线 m) 外, 还有二者复合成一体的滑移镜线 g(在图 2.7 中以虚线 – – – –– 表示), 其具体操作是沿此线滑移 1/2 基矢长度后再接着作镜线反射. 由全部对称操作 (包括转动轴、镜线和滑移镜线) 和平移对称操作结合起来, 一共组成 17 种二维空间群 (三维晶体有 230 种空间群). 将具体的晶体表面结构延伸到无限之后, 很容易看出其中的对称素 (转动轴、镜线、滑移镜线) 也有无限多个并且具有周期性, 因此可以在一个晶胞内将这些对称素表示出来. 图 2.7 给出了这 17 种二维空间群的晶胞、晶胞中的对称素以及它们的国际符号.

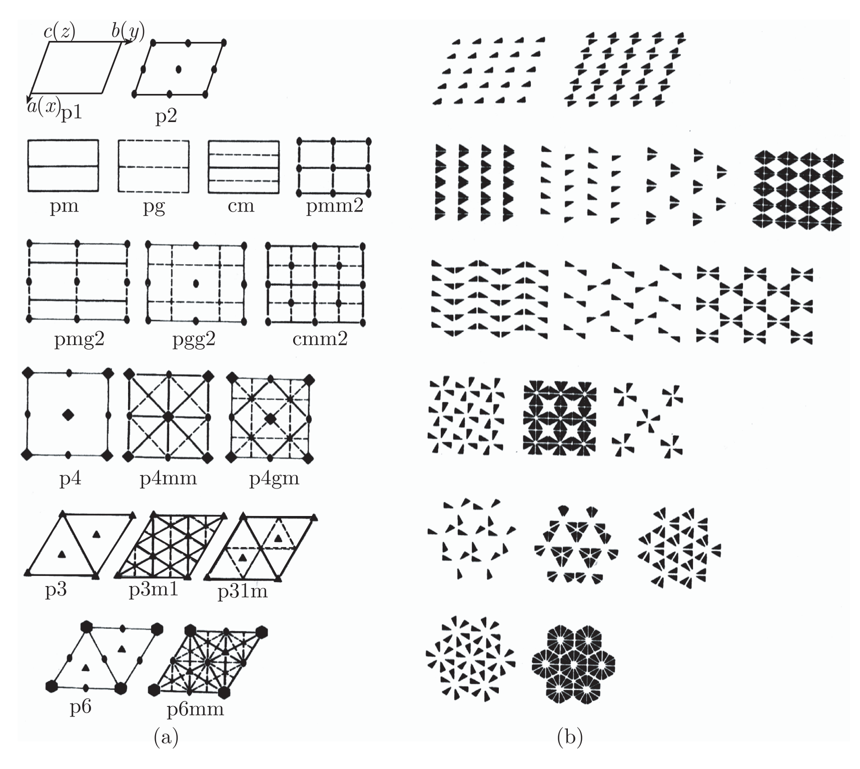


图 2.7　17 种二维空间群 (a) 和相应的结构示意图 (b)

图 2.7 中的 p2 图表示一个晶胞中的全部二重转动轴 (考虑到顶点的二重转动轴由四个晶胞共有, 棱上的二重转动轴由两个晶胞共有, 一个晶胞有四个二重转动轴), 对应的包含较多晶胞的右图 (结构图, 尺寸比左图大) 中的不对称三角形表示

一组不对称的原子或离子. 由平移操作和二重转动操作把它们的对称位置联系起来. 从结构图可以看出原点处有二重转动轴, 根据平移对称性, 其他阵点处也有二重转动轴. 再根据下列规则：如某方向上 m 处 (m 为整数, 其单位是基矢或基矢之和) 有对称素, 则 $(m+1/2)$ 处也有此对称素, 这样在晶胞的棱的中点和晶胞中心都有二重转动轴.

pm 的情况类似, 对照结构图可知, 晶胞的上、下二棱是镜线, 根据同上规则, 二棱中间也有一镜线 (左图). 右边结构图每一镜线上下两侧的三角形表示由镜线联系的几何图形具有相当于左、右手的等价位置 (即具有手性). 其他空间群的滑移镜线联系的几何图形也具有手性.

pg 是由滑移镜线组成的空间群的最简单的例子. 由结构图可以看出晶胞上下二棱的中间还有一滑移镜线. cm 的情形稍为复杂一些, 这是一个带心的长方点阵, 其空间群由平移矢量、镜线、滑移镜线组成.

空间群的符号在图 2.7 中被表示在空间群的下方. 其中第一个小写的 p 或 c 表示初基晶胞或带心晶胞, m 表示镜线, g 表示滑移镜线, 1, 2, 3, 4, 6 等表示转动轴.

每一空间群都有对应的点群. 由于点群反映宏观性质的对称性 (或宏观上不同方向上的对称性), 微观上的 p 或 c 和微观上的 m 或 g, 从宏观上方向的对称性来看是相同的, 例如二维空间群 pmm2、pmg2、pgg2、cmm2 都对应 2mm 点群, pm、pg、cm 都对应 1m 点群. 因此 17 种空间群可以和 10 种点群对应.

2.3 晶面间距和晶列间距公式

2.3.1 晶面间距公式

三维点阵中的晶面可以用米勒指数 h、k、l 表示为 (hkl), 它表示无限多个平行晶面在基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 坐标中的取向, 其中离原点最近的 (hkl) 晶面截 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 轴于 $\boldsymbol{a}/h$、$\boldsymbol{b}/k$、$\boldsymbol{c}/l$ 处. 如 (hkl) 晶面和 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{c}$ 轴平行, 即相交于无穷远处, 这时 h, k 或 l 等于 0. (hkl) 一般不垂直于点阵矢量 $h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}$.$h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}$ 矢量用方括号 $[hkl]$ 表示. 这样上述结论表示为：(hkl) 晶面一般和 $[hkl]$ 矢量不垂直. 这不排除在特定条件下, 如立方点阵中 (hkl) 晶面和 $[hkl]$ 矢量垂直. 在立方点阵等高对称性点阵中有若干等价的 (hkl) 晶面, 为了表示这些等价的 (hkl) 晶面, 在晶体学中用大括号 $\{hkl\}$ 表示 h、k、l 可正可负的等价晶面， 如 $\{100\}$ 表示立方晶系中 (100)、(010)、(001)、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$、$(00\bar{1})$ 等晶面. 类似地, 用尖括号 $\langle hkl\rangle$ 表示 h、k、l 可正可负的等价晶列, 如 $\langle 111\rangle$ 表示 $[111]$、$[\bar{1}11]$、$[1\bar{1}1]$、$[11\bar{1}]$、$[1\bar{1}\bar{1}]$、$[\bar{1}1\bar{1}]$、$[\bar{1}\bar{1}1]$、$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 等晶列.

晶面的排列有周期性, 它们之间的距离 d_{hkl} 按不同的点阵有下列公式：

三斜点阵：$1/d_{hkl}^2 = (1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1}$
$\times[(h^2/a^2)\sin^2\alpha+(k^2/b^2)\sin^2\beta+(l^2/c^2)\sin^2\gamma$
$+(2kl/bc)(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$
$+(2lh/ca)(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)+(2hk/ab)(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)]$

单斜点阵：$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2\sin^2\beta+k^2/b^2+l^2/c^2\sin^2\beta-2hl\cos\beta/ac\sin^2\beta$
(b和a,c垂直, 即$\gamma=\alpha=90°,\beta<90°$, 将$\gamma=\alpha=90°$代入前式, 即得此式)

正交点阵：$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2+k^2/b^2+l^2/c^2$
($\alpha=\beta=\gamma=90°$, 将$\beta=90°$代入前式, 即得此式)

四方点阵：$1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2$
($a=b$, 将它代入前式, 即得此式)

六角点阵：$1/d_{hkl}^2 = 4(h^2+hk+k^2)/3a^2+l^2/c^2$

三角点阵：$1/d_{hkl}^2 = 4(h^2+hk+k^2)/3a'^2+l^2c'^2$
(形式上和上式相同, 但六角点阵的a和c已变换为
$a'=2a\sin\alpha/3$和$c'=a[3(1+2\cos\alpha)]^{1/2}$)

立方点阵：$1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2$
($a=b=c$, 将$a=c$代入四方点阵公式, 即得此式)

这里 a,b,c 是晶胞基矢长度, α,β,γ 是基矢间夹角, h,k,l 是米勒指数. 这些公式可以用离原点最近的晶面和 $\boldsymbol{a}/h,\boldsymbol{b}/k,\boldsymbol{c}/l$ 分别组成的三角形内的几何关系予以证明. 也可以在后面引入倒易点阵后, 将以上公式推导出来.

需要指出：这些晶面间距不同于原子面之间的距离, 如体心立方金属的 (100) 晶面间距比(100)原子面间距大一倍, Si(111)晶面间距是$\sqrt{3}a/3$(a 是点阵常数), 而 Si(111) 原子面间距有两个值：$\sqrt{3}a/4$ 和$\sqrt{3}a/12$. 这说明晶面间距是将晶体结构抽象成点阵 (用阵点替代基元) 后点阵平面之间的距离, 和原子面间距是两个不同的概念, 如果简单点阵的阵点代表一个原子(基元由一个原子组成), 则晶面间距和原子面间距相等.

2.3.2 晶列间距公式

和三维点阵中的晶面可以用米勒指数 h、k、l 表示为 (hkl) 类似, 二维点阵中的晶列也可以用米勒指数 h、k 表示, 并以圆括号 (hk) 表示无限多根平行晶列在基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 坐标中的取向, 其中离原点最近的 (hk) 晶列截 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 轴于 $\boldsymbol{a}/h$、$\boldsymbol{b}/k$ 处. 如 (hk) 晶列和 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 轴平行, 即和 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 轴交于无穷远处, 这时 h 或 k 等于 0. (hk) 一般不垂直于点阵矢量 $h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}$.$h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}$ 矢量用方括号 $[hk]$ 表示. 这样上述结

论表示为：(hk) 晶列一般和 $[hk]$ 矢量不垂直. 这不排除在特定条件下, 如正方点阵中 (hk) 晶列和 $[hk]$ 矢量垂直.

晶列的排列有周期性, 它们之间的距离 d_{hk} 按不同的点阵有下列公式：

斜角点阵：$1/d_{hk}^2 = h^2/a^2\sin^2\gamma + k^2/b^2\sin^2\gamma - 2hk\cos\gamma/ab\sin^2\gamma$

长方点阵：$1/d_{hk}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2$

正方点阵：$1/d_{hk}^2 = (h^2+k^2)/a^2$

六角点阵：$1/d_{hk}^2 = 4(h^2+hk+k^2)/3a^2$

这里 a, b 是晶胞基矢长度, γ 是基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 间夹角, h, k 是米勒指数. 这些公式可以用离原点最近的晶列分别和 $\boldsymbol{a}/h, \boldsymbol{b}/k$ 组成的三角形内的几何关系予以证明. 也可以通过二维倒易点阵推导出来.

这些晶列间距是和三维情形下的晶面间距对应的. 和晶面间距不同于原子面之间的距离类似, 二维情形下我们也要区分晶列间距和原子列间距.

2.4 倒易点阵

2.4.1 三维倒易点阵

晶体学和固体物理告诉我们：可以由三维点阵得到三维倒易点阵, 如点阵的元胞基矢是 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$, 倒易点阵的基矢是 $\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*$, 两者的关系是

$$\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}/\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}, \quad \boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}/\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}, \quad \boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}/\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b} \tag{2.7}$$

这里 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b} = \Omega$ 是元胞体积. 很容易证明

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = 1 \tag{2.8}$$

根据倒易基矢的定义 (2.7) 式, $\boldsymbol{a}^*$ 和 $\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 垂直, $\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}$、$\boldsymbol{a}$ 垂直, $\boldsymbol{c}^*$ 和 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 垂直, 即

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b} = 0 \tag{2.9}$$

实际上也可以用 (2.8) 式和 (2.9) 式定义倒易基矢, 它们和 (2.7) 式是等价的. 由上述定义可知正基矢的量纲是长度, 倒基矢的量纲是长度的倒数.

2.4.2 二维倒易点阵

类似地, 可以定义二维倒易点阵的基矢 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 如下:

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b} = 1 \tag{2.10}$$

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} = 0 \tag{2.11}$$

这两个式子表明：$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 的单位是长度的倒数, 倒空间的 $\boldsymbol{a}^*$ 和正空间的 $\boldsymbol{b}$ 垂直, 倒空间的 $\boldsymbol{b}^*$ 和正空间的 $\boldsymbol{a}$ 垂直.

图 2.8 是 5 种二维布拉维点阵基矢和对应的 5 种二维倒易点阵基矢之间的关系图, 图中正基矢的单位是长度, 倒基矢的单位是长度的倒数, 两者不能直接比较. 但是, 两者的角度关系是完全确定的, 如 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}^*$ 垂直, $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{a}^*$ 垂直. 两者相对的基矢长度比也是确定的, 例如在长方点阵中 $a/b = b^*/a^*$, 正方和六角点阵中 $a/b = b^*/a^*$=1, 斜角点阵中给定正基矢长度和夹角后, 两个倒基矢的长度比也是确定的. 从图还可以看出, 倒点阵的倒点阵就是正点阵. 实际上从 (2.10) 式和 (2.11) 式也可以看到这一点. 从面心长方点阵推导倒点阵时, 先取元胞基矢 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$(使元胞只含一个阵点, 见图 2.8 右上图), 得到的倒点阵元胞基矢是 $\boldsymbol{a}'^*$ 和 $\boldsymbol{b}^*$.

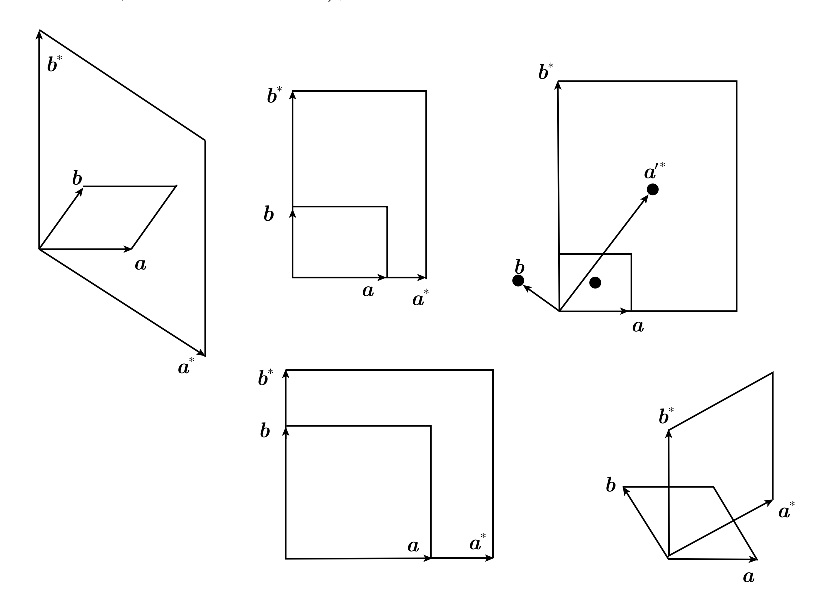


图 2.8 5 种二维点阵的倒易点阵

2.4.3 倒易点阵矢量和晶列、晶面的关系

晶体学和固体物理告诉我们: 正点阵的 (hkl) 晶面和倒易点阵矢量 $h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ 垂直, (hkl) 晶面间距 d 等于倒易点阵矢量长度的倒数, 即 $d_{hkl} = 1/|h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*|$. 和三维情形类似, 二维倒易点阵矢量 $h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^*$ 和 (hk) 晶列垂直, 以及晶列间距 $d_{hk} = 1/|h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^*|$. 图 2.9 可以验证二维情形下这两个关系. 图中 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 为最一般的二维斜角点阵的基矢, 离原点最近的 (hk) 晶列分别和 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 交于 $\boldsymbol{a}/3$ 和 $\boldsymbol{b}/2$ 处, 根据米勒指数的定义有: 晶列 (hk)=(32). 根据倒易基矢的定义, 图中的 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 分别和 $\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{a}$ 垂直, 它们的相对长度之比也按定义画出. 相应地图中画出了 $3\boldsymbol{a}^* + 2\boldsymbol{b}^*$.

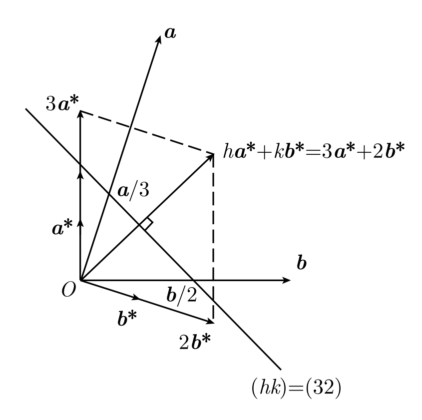


图 2.9　二维正、倒点阵的关系

下面验证上述关系. 由 $3\boldsymbol{a}^*+2\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{a}/3$、$\boldsymbol{b}/2$ 的点积：

$$(3\boldsymbol{a}^*+2\boldsymbol{b}^*)\cdot\boldsymbol{a}/3=(3\boldsymbol{a}^*+2\boldsymbol{b}^*)\cdot\boldsymbol{b}/2=1$$

可知：$\boldsymbol{a}/3$ 和 $\boldsymbol{b}/2$ 在 $3\boldsymbol{a}^*+2\boldsymbol{b}^*$ 方向上的投影都相等, 而交于原点的 $\boldsymbol{a}/3$ 和 $\boldsymbol{b}/2$ 两矢量的另一端均在 (32) 晶列上, 由此可见, 从原点引出的 $(3\boldsymbol{a}^*+2\boldsymbol{b}^*)$ 和 (32) 晶列垂直. 将上式推广为

$$(h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*)\cdot\boldsymbol{a}/h=(h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*)\cdot\boldsymbol{b}/k=1$$

考虑到原点和 (hk) 晶列之间的距离就是 (hk) 晶列间距 d_{hk}, 即 $\boldsymbol{a}/h$ 和 $\boldsymbol{b}/k$ 在 $h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*$ 上的投影就是 d_{hk}, 此式可以改写为

$$|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*|d_{hk}=1$$

由此得出, 倒点阵矢量长度 $|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*|$ 和 (hk) 晶列间距 d_{hk} 互为倒数, 即

$$d_{hk}=1/|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*| \tag{2.12}$$

考虑到离原点最近的 (hkl) 晶面截 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 于 $\boldsymbol{a}/h,\boldsymbol{b}/k,\boldsymbol{c}/l$ 处, 类似地, 可以验证三维情形下倒易点阵矢量 $h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$ 和 (hkl) 晶面垂直, 以及晶面间距

$$d_{hkl}=1/|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*| \tag{2.13}$$

二维倒点阵晶胞面积 $S^*=|\boldsymbol{a}^*\times\boldsymbol{b}^*|$, 可以证明它和二维正点阵晶胞面积 $S=|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|$ 互为倒数. 类似地, 三维倒点阵晶胞体积 $\varOmega^*=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*$, 可以证明它和三维正点阵晶胞体积 $\varOmega=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}$ 互为倒数.

引入倒点阵后, 可以方便地推导出上一节中的晶面间距和晶列间距公式. 此外, 可以证明面心立方正点阵的倒点阵是体心立方倒点阵, 体心立方正点阵的倒点阵是面心立方倒点阵.

为了证明面心立方和体心立方之间的倒易关系, 取面心立方点阵的元胞基矢为

$$(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})a/2, (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})a/2, (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i})a/2 \tag{2.14}$$

这里的 $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ 是 x, y, z 轴的单位矢量, 面心立方点阵的元胞体积 $\Omega_f = a^3/4$(晶胞体积是元胞体积的 4 倍). 取体心立方的元胞基矢为

$$(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})a/2, (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i})a/2, (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j})a/2 \tag{2.15}$$

体心立方正点阵的元胞体积 Ω_b 为 $a^3/2$(晶胞体积是元胞体积的 2 倍).

按照倒易矢量的定义, 将 (2.14) 式中任两个矢量叉乘后除以元胞体积, 得到面心立方点阵的倒点阵的元胞基矢分别为

$$\begin{gathered}
\boldsymbol{c}^* = (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \times (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})a^2/4\Omega_f = (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{i})a^2/a^3 = (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j})/a \\
\boldsymbol{a}^* = (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})/a \\
\boldsymbol{b}^* = (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i})/a
\end{gathered}$$

这三个基矢和体心立方元胞基矢一致, 但量纲已变为 $1/a$ 的量纲 $1/L$(L 是长度的量纲), 系数由 1/2 变为 1. 因此这是一个体心立方的倒易点阵.

类似地, 将 (2.15) 式中任两个矢量叉乘后除以元胞体积, 得到体心立方点阵的倒点阵基矢分别为

$$\begin{gathered}
\boldsymbol{c}^* = (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \times (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i})a^2/4\Omega_b = (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})/2a = (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i})/a \\
\boldsymbol{a}^* = (\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})/a \\
\boldsymbol{b}^* = (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})/a
\end{gathered}$$

这三个基矢和面心立方元胞基矢一致, 但量纲也已变为 $1/L$, 系数也增加 1 倍. 因此这是一个面心立方的倒易点阵.

按上述两套倒易空间元胞基矢延伸成为点阵, 分别得到体心立方和面心立方倒点阵, 但是它们的倒易点阵常数为 $2/a$.

参考文献

[1] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 5th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

C. 基特尔, 著. 固体物理学导论. 第五版. 杨顺华, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1979.

[2] 黄昆, 原著, 韩汝珊, 改编. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988.

[3] Vainstein B K. Modern Crystallography. Vol. 1. 2nd edition. Berlin: Spring-Verlag, 1994.
B. K. 伐因斯坦, 著. 现代晶体学. 第一卷扩展第二版. 吴自勤, 孙霞, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2011.

第三章　晶体表面原子结构

薄膜经常在晶态衬底上生长, 需要有晶体表面的原子结构的知识. 晶体被一个几何面切断后形成理想表面, 不同取向的理想表面有不同的原子结构、不同的配位 (最近邻原子数) 和相应的断键情况. 这种理想的表面可以是晶体的最密排面或次密排面, 但也可以是偏离密排面一个小角度的邻晶面 (vicinal surface). 邻晶面或偏离密排面更大角度的表面可以用台面 - 台阶 - 扭折模型描述它们的原子结构.

3.1　一些晶体表面的原子结构[1, 2]

晶体表面各个原子的近邻数各不相同. 原子的近邻按原子间距的增大, 依次分为最近邻、次近邻、第三近邻等. 粗略估计表面原子的势能常常可以只考虑最近邻、次近邻等原子引起的势能. 这样的估计对力程较短的金属键和共价键晶体常常是有用的, 但对力程长的离子晶体则不适用.

图 3.1 说明, 表面原子不止一层, 按离几何表面的距离可以把它们分为 1, 2, 3,$\cdots$层, 如图中第 1 层被移去, 第 6 层成为表面原子. 各层表面原子的配位数 (最近邻数) 和被断开的键数 (两者之和等于体内原子的配位数) 各不相同.

为了确定表面的断键数, 为了考虑吸附原子在表面上的位置, 为了确定薄膜生长时沉积原子的位置, 均需要知道表面各层原子的位置. 纯元素中实际上不存在简单立方结构. 但 NaCl 结构 (面心立方点阵) 的正负离子分别处在简单立方结构的交替位置上, 在考虑表面 1, 3, 5 层正离子, 2, 4, 6 层负离子离表面的距离时, 可参照图 3.1 进行计算.

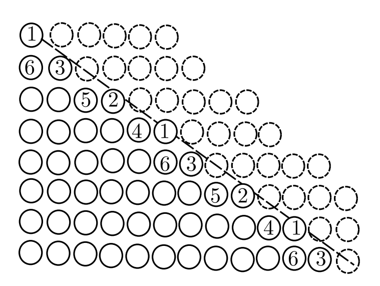


图 3.1　表面原子的分层

实际的体心立方 (bcc) 金属、面心立方 (fcc) 金属、密堆六角 (hcp) 金属和具有

金刚石结构 (属 fcc 点阵) 的半导体表面各层原子的位置在实际问题中很重要, 下面分别将这四种表面原子结构用图表示出来. 图中 x、y 直角坐标轴在表面内, 它们分别平行不同的晶列方向 $[hkl]$, z 轴垂直表面向下, 因此表面顶层 (即 0 层) 原子的 z 值为 0, 表面以下各层的 z 值为正, z 值越大, 离表面越远. 但是, 表面各层原子不一定如图 3.1 那样局限于最近邻键被断开的原子, 因为离表面更远的原子的影响有时候 (如考虑表面弛豫时) 不能忽略.

图 3.2 是 bcc 金属的(100)、(110)、(111)、(211) 表面的各层原子的位置. (100)、(110)、(111)、(211) 面中的 0, 1, 2, 3 分别表示 0 层 (顶层, 包括 A、B、C 原子), 1 层, 2 层, 3 层原子. 如图所示, (100) 面 0 层、2 层原子投影重合, (111) 面 0 层、3 层原子投影重合等. 表面结构的最小单位是表面元胞, 不少情形下它比表面晶胞小, 它的两个基矢的夹角的值常常不如晶胞规则, 如 (110) 表面元胞夹角 θ 是 $125.26°$, 而晶胞夹角是 $90°$(可以把图中原子向上延伸后看出). 这些表面的密排次序是 (110)、(100)、(211)、(310)、(111)、$\cdots$. 从粉末 X 射线衍射 PDF 卡片很容易得到纯金属原子面的密排次序, 原子面间距愈大, 原子面愈密排, 如 bcc 金属 110 衍射对应的原子面间距为 $\sqrt{2}/2$, 200 衍射对应的原子面间距为 1/2 等 (单位是晶格常数), 由此可见, (110) 面比 (100) 面更密排.

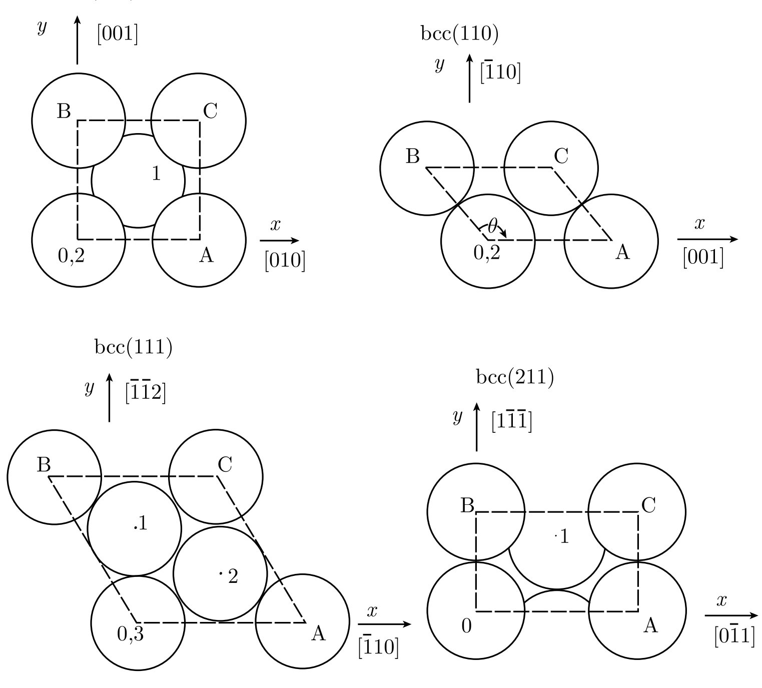
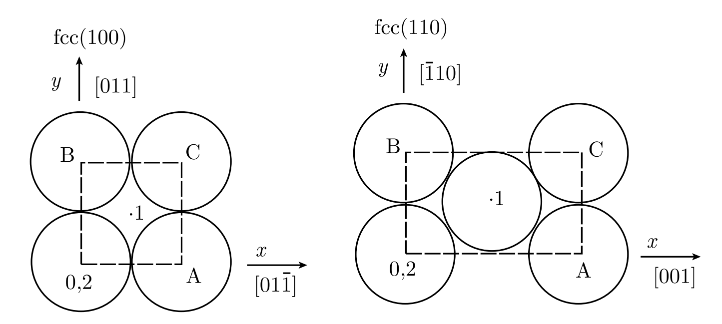


图 3.2　bcc 金属表面各层原子的位置

很容易给出表面以下晶胞内或元胞内原子的坐标, 如 (100) 面下 1 层原子的坐标:(1/2, 1/2, 1/2), (110) 面下未画出的 1 层原子的坐标：(1/2, 0, $\sqrt{2}/2$), (111) 面下 1 层原子坐标：(0, $2\sqrt{6}/6$, $\sqrt{3}/6$), 2 层：($\sqrt{2}/2$, $\sqrt{6}/6$, $\sqrt{3}/3$), 2 层原子 z 坐标比 1 层原子 z 坐标大一倍. 0, 3 层原子投影重合, 但需 6 层才形成一个 [111] 方向的周期. (211) 面下 1 层原子坐标：($\sqrt{2}/2$, $\sqrt{3}/3$, $\sqrt{6}/6$), 0, 6 层原子投影重合 (以上坐标单位为点阵常数 a, 下同). 从表面下各层原子的 z 坐标可以得到各原子面的间距, 如 (110) 面间距为 $\sqrt{2}/2$, (100) 面间距为 1/2, (211) 面间距为 $\sqrt{6}/6$, (111) 面间距为 $\sqrt{3}/6$, 其密排次序和 PDF 卡片给出的一致.

图 3.3 是 fcc 金属的 (100)、(110)、(111)、(210) 表面各层原子的位置, 它们的密排次序是 (111)、(100)、(110)、(311)、(331)、(210)、$\cdots$ 由于 (100) 表面不需要再带面心, 从而减小了晶胞面积并转动了 x、y 坐标, (100) 面下 1 层原子的坐标为：($\sqrt{2}/4$, $\sqrt{2}/4$, 1/2), 0, 2 层投影重合. (110) 下 1 层原子的坐标: (1/2, $\sqrt{2}/4$, $\sqrt{2}/4$). (111) 面下 1 层原子的坐标：(0, $\sqrt{6}/6$, $\sqrt{3}/3$), 2 层：($\sqrt{2}/4$, $\sqrt{6}/12$, $2\sqrt{3}/3$). 0, 3 层原子投影重合, 即形成著名的 ABCABC 堆垛. (210) 面下 1 层：(1/2, $2\sqrt{5}/5$, $\sqrt{5}/10$), 2 层：(0, $4\sqrt{5}/5$, $\sqrt{5}/5$), 0, 5 层原子投影重合.



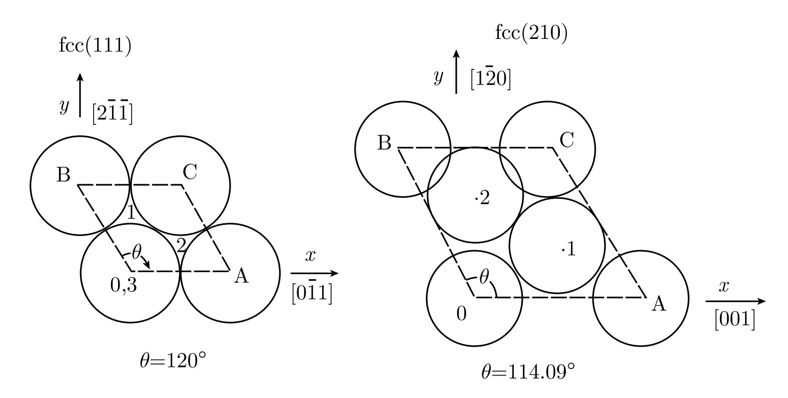


图 3.3　fcc 金属表面各层原子的位置

图 3.4 是 hcp 金属 (001){或另一种标记 (0001)}, (100){或 (10$\bar{1}$0)}, (110){或 (11$\bar{2}$0)}表面各层原子的位置, 如 Zn 的密排次序是：(001)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)、$\cdots$. (001) 面下 1 层原子的坐标：(0, $\sqrt{3}a/3, c/2$), 0, 2 层原子投影重合, 形成著名的 ABABAB 堆垛. (100) 面表层原子有两种位置, 左侧图中 x 轴取法和 (001) 面相同, 由原点指向 A, 1 层原子坐标：$(0, c/2, \sqrt{3}a/3)$, 另一种位置的 x 轴逆时针转 60°, 由原点指向 C, 得到右侧图, 其中 1 层原子坐标：$(a/2, c/2, \sqrt{3}a/6)$. 未画出的 (110) 面晶胞含 2 个原子, 坐标为 (000) 和 $(\sqrt{3}a/3, c/2, 0)$. 下面 1 层原子坐标分别为 $(\sqrt{3}a/2, 0, a/2)$ 和 $(5\sqrt{3}a/6, c/2, a/2)$. 这里的 a 和 c 是 hcp 晶胞基矢长度, 在理想的球状原子堆垛成的 hcp 结构中 c/a=1.633.

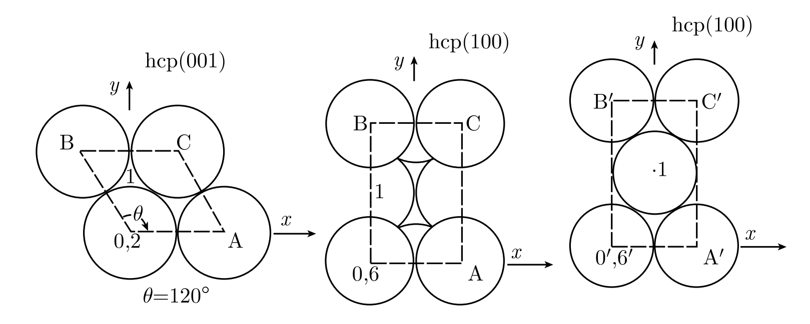


图 3.4　hcp 金属表面各层原子的位置

图 3.5 是金刚石结构 (110)、(111) 表面各层原子的位置. Si、Ge 就具有这种结构, 它们是被人们研究得最多的表面. 金刚石结构是一种敞型结构 (open structure), 原子面密排次序比较复杂, 如 (111) 有两个面间距, 这时不能简单地根据 PDF 卡片得到密排次序, 这时和 (111) 衍射对应的面间距包含两层原子. 比较方便的方法是根据表面顶层原子的排列直接计算密排次序.

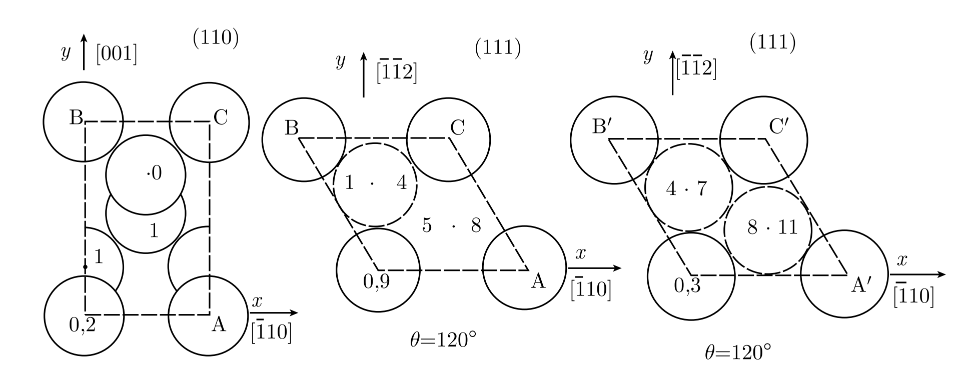


图 3.5　金刚石结构表面各层原子的位置

图 3.5 表示：金刚石 (110) 面晶胞内有 2 个原子, 坐标为 (0, 0, 0) 和 ($\sqrt{2}/4$, 3/4, 0), 面下 1 层原子坐标为 ($\sqrt{2}/4$, 1/2, $\sqrt{2}/4$) 和 (0, 1/4, $\sqrt{2}/4$); (111) 面的原子有两种位置, 左侧图 1 层原子坐标：(0, $\sqrt{6}/6$, $\sqrt{3}/12$), 4 层原子坐标：(0, $\sqrt{6}/6$, $\sqrt{3}/3$), 两者投影重合; 5 层原子坐标：($\sqrt{2}/4$, $\sqrt{6}/12$, $5\sqrt{3}/12$), 8 层原子和它投影重合 (z 轴坐标增为 $8\sqrt{3}/12$). 右侧图 3 层原子坐标：(0, 0, $3\sqrt{3}/12$), 4 层原子坐标：(0, $\sqrt{6}/3$, $\sqrt{3}/4$), 7 层原子坐标：(0, $\sqrt{6}/3$, $7\sqrt{3}/12$), 两者投影重合. 8 层、11 层原子的情况类似. 这是由于金刚石结构在 [111] 方向形成 AaBbCcAaBbCc 堆垛, A 和 a、B 和 b、C 和 c 在 [111] 方向投影重合. A、a 间, B、b 间, C、c 间相距 $3\sqrt{3}/12$, a、B 间, b、C 间, c、A 间相距 $\sqrt{3}/12$. 表面下各层原子的标记以 z 轴的 $\sqrt{3}/12$ 为单位, 如距表面 $4\sqrt{3}/12$, 即为 4 层. 两种位置的来源是：如表面为 a 面, 原子位置由图 3.5(111) 面的左图表示, 表面为 A 面, 则由图 3.5(111) 面的右图表示. 未画出的 (100) 面元胞 (坐标相对面心表面晶胞转 45°) 下 1 层原子坐标：(0, $\sqrt{2}/4$, 1/4), 2 层原子坐标：($\sqrt{2}/4$, $\sqrt{2}/4$, 2/4), 3 层原子坐标：($\sqrt{2}/4$, 0, 3/4), 4 层原子位置和 0 层投影重合.

闪锌矿 ZnS 结构是多种化合物半导体如 GaAs、InP 等具有的结构. 结构中的 Zn 和 S 具有面心立方结构, 相互沿 [111] 平移 1/4 体对角线, 和金刚石结构中的两套面心立方结构的平移类似. 它在 [111] 方向也排列成 AaBbCcAaBbCc. 和金刚石结构不同的是, ABC 是 Zn, abc 是 S(或反过来). ZnS 结构 (110) 表面顶层原子排列见图 3.6, 其中 Zn 和 S 原子形成曲折的链状结构 [金刚石结构 (110) 面中的 C 原子也形成曲折的链状结构]. 闪锌矿 ZnS(001) 原子面分别由 Zn 原子层和 S 原子层交替组成. 由于闪锌矿 ZnS 中除了共价键为主之外, 还有一定的离子键成分, 因此 (001) 面具有极性. ZnS 结构 (111) 原子面也由 Zn 原子面和 S 原子面交替组成, 也有极性. 为了保持薄晶体电荷平衡, (111) 和 (001) 面常常是上表面全是 Zn, 下表面全是 S. 闪锌矿 ZnS 的 (110) 面上 Zn 和 S 各半, 没有极性.

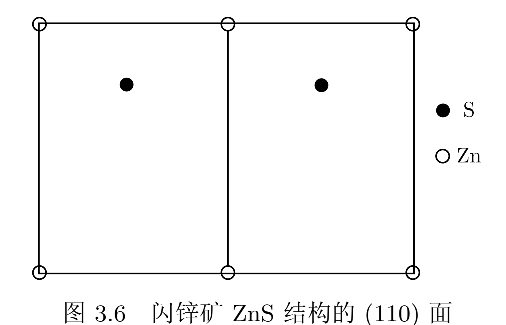


图 3.6 闪锌矿 ZnS 结构的 (110) 面

3.2　表面原子的配位数[1, 2]

表 3.1 和表 3.2 是面心立方和体心立方金属若干表面 (按密排程度排列) 各层表面原子的配位数 Z'、表面元胞内被断开的键数 ΔZ 和表面元胞面积 S(以 a^2 为单位, a 是点阵常数). 显然, ΔZ 等于各层表面原子断键数之和, 即

$$\Delta Z = [Z - Z'(0层)] + [Z - Z'(1层)] + [Z - Z'(2层)] + \cdots$$

面心立方和体心立方金属体内原子的配位数 Z 分别为 12 和 8.

表 3.1　面心立方金属表面 (按密排程度排列) 各层表面原子的配位数 Z'、被断开的键数 ΔZ 和表面元胞面积 S

$H(hkl)$ 面	111	100	110	311	331	210	211
Z'(0 层)	9	8	7	7	7	6	7
Z'(1 层)			11	10	9	9	9
Z'(2 层)					11	11	10
ΔZ	3	4	6	7	9	10	10
S	$\sqrt{3}/4$	2/4	$\sqrt{8}/4$	$\sqrt{11}/4$	$\sqrt{19}/4$	$\sqrt{20}/4$	$\sqrt{24}/4$
$\Delta Z/S$	6.92	8	8.48	8.43	8.25	8.95	8.16

表 3.2　体心立方金属表面 (按密排程度排列) 各层表面原子的配位数 Z'、被断开的键数 ΔZ 和表面元胞面积 S

(hkl) 面	110	100	211	310	111	321	210	332
Z'(0 层)	6	4	5	4	4	5	4	4
Z'(1 层)			7	6	7	6	6	6
Z'(2 层)					7	7	6	7
Z'(3 层)								7
ΔZ	2	4	4	6	6	6	8	8
S	$\sqrt{2}/2$	2/2	$\sqrt{6}/2$	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{12}/2$	$\sqrt{14}/2$	$\sqrt{20}/2$	$\sqrt{22}/2$
$\Delta Z/S$	2.83	4	3.26	3.79	3.46	3.21	3.58	3.42

由表可见, 单位面积被断开的键数 $\Delta Z/S$ 并不随表面密排程度单调地变化, 如体心立方金属的 (100) 表面单位面积被断开的键数就很大, 并且大于最密排的 (110).

表 3.3 是密排六角金属表面 (按密排程度排列) 各层表面原子的配位数 Z' 和被断开的键数 ΔZ, 由于密排六角金属每一个格点代表两个原子, 所以有些表面上原子排列不同, 所以 (100)、(101) 有两种不同的配位数 Z' 和断键数 ΔZ, 在表中晶面指数上加撇以示区别.

表 3.4 列出简单立方 (sc)、体心立方 (bcc) 和面心立方 (fcc) 晶体不同低指数

晶面上的顶层原子的最近邻数 Z'. 这里的规律是最密排表面顶层原子的近邻数最大. 如 sc 晶体的 (100) 面、bcc 晶体的 (110) 面和 fcc 晶体的 (111) 面.

表 3.3 密排六角金属表面各层表面原子的配位数 Z' 和被断开的键数 ΔZ

(hkl) 面	001	100	100′	101	101′
Z'(1 层)	9	8	6	8	6
Z'(2 层)		10	10	9	10
Z'(3 层)					11
ΔZ	3	6	8	7	9

表 3.4 几种晶体低指数表面顶层原子的最近邻数 Z' 和体内最近邻数 Z

(hkl)	Z'(100)	Z'(110)	Z'(111)	Z
sc	5	4	3	6
bcc	4	6	4	8
fcc	8	7	9	12

3.3 表面的台面–台阶–扭折 (TLK) 结构[2]

晶体中有密排原子面、次密排原子面 (低米勒指数的面) 等. 以简单立方 (sc) 晶体为例, 原子面的密排次序为 (100)、(110)、(111) 等. 实际的面心立方 (fcc) 金属 (基元为一个原子) 的密排次序是 (111)、(100)、(110) 等. 其次序和晶面的 X 射线衍射峰出现次序相同. 因为晶面间距离愈大, 出现 X 射线衍射峰的角度愈小. 而晶面间距离愈大意味着原子面愈密排, 这样才能保持晶体中原子体积始终不变 (原子在晶面上所占面积乘上晶面间距离等于原子体积).

几何上晶体表面可以偏离这些密排或次密排晶面, 此时晶体的有些表面由台面 (terrace) 和台阶 (ledge) 组成, 它们被称为 TL 结构. 如 sc 晶体沿 [010] 方向偏离 (100)2.9° 时表面由宽为 $20a$ 的台面, 高为 a 的台阶组成. 这种偏离低米勒指数面的表面被称为邻晶面. 实际的面心立方金属 (111) 邻晶面如沿 $[11\bar{2}]$ 方向偏离 (111) 面 2.7° 时台阶宽度为 20 个 $[1\bar{1}0]$ 原子列间距 (此间距为 $\sqrt{6}a/4$, a 为点阵常数), 台阶高度为 $a/\sqrt{3}$. 偏离 (111) 面角度更大的表面见图 3.7. 其中图 3.7(a) 是 fcc 金属的 {997}面, 它是由 8 晶列宽 (111) 台面和 1 晶列宽 $(11\bar{1})$ 台阶组成的 TL 结构, 台面上有 9 列 $[1\bar{1}0]$ 原子列, 在 (111) 面内和 $[1\bar{1}0]$ 原子列垂直的方向是 $[11\bar{2}]$. 图 3.7(b) 是 fcc 金属的 {557}面, 它是由 5 晶列宽的 (111) 台面和 1 晶列宽的 (001) 台阶组成的 TL 结构, 在 (111) 面内和 $[1\bar{1}0]$ 原子列垂直的方向是 $[\bar{1}\bar{1}2]$.

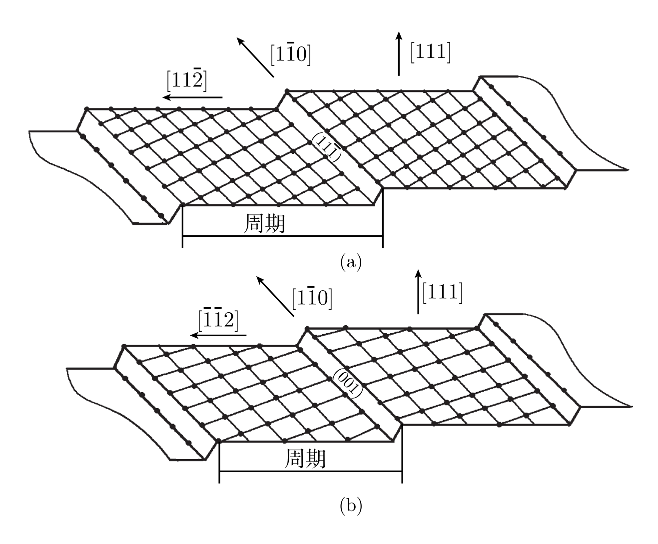


图 3.7　fcc 金属的 {997}邻晶面 (a) 和 {557}邻晶面 (b)

上述沿 [010] 方向倾斜的简单立方 (100) 邻晶面和沿 [11$\bar{2}$] 方向倾斜的面心立方 (111) 邻晶面的台阶都是最密排的晶列, 如果在垂直简单立方晶体 [010] 方向 (即 [001] 方向) 上或垂直面心立方晶体 [11$\bar{2}$] 方向 (即 [1$\bar{1}$0] 方向) 上也有倾斜, 则沿台阶将周期地出现扭折 (kink). 扭折之间的台阶长度也和倾斜的角度有对应关系. 偏离低指数面的角度愈小, 台面宽度和扭折间的台阶长度愈大. 这种由台面、台阶、扭折 (kink) 组成的结构称为 TLK 结构. 图 3.8 是 fcc 金属的 {532}面, 它是由 (111) 台面和 (20$\bar{1}$) 台阶组成的 TLK 结构, 台阶、扭折总的方向是 [1$\bar{3}$2](和 [111] 垂直), 台阶上每三个原子密排于 [0$\bar{1}$1] 方向后在 [10$\bar{1}$] 方向出现一个扭折.

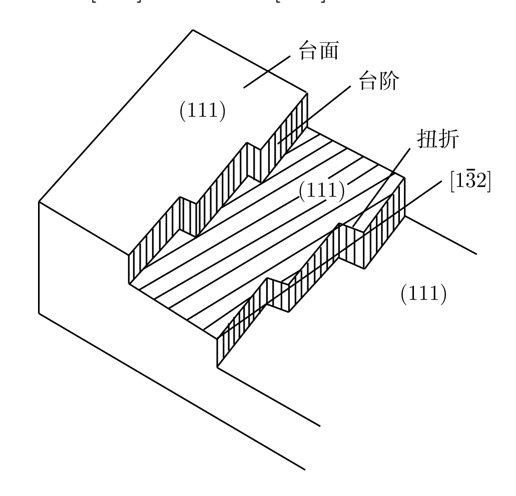


图 3.8　fcc 金属的 {532}面

为了说明表面的 TLK 结构, 它可以标记为

$$m(hkl) \times n(h'k'l') - [uvw]$$

表示它由 (hkl) 台面和 $(h'k'l')$ 台阶组成, 台面和台阶的宽度分别为 m 个和 n 个晶列宽, 台阶方向为 $[uvw]$. 台阶只有一个晶列宽时, n 可以省略.

由于晶体的定向和切割、磨光有一定的误差, 一般表面不可能是严格的低指数面, 因此一般的表面均具有 TLK 结构. 相应地严格的低指数面被称为奇异面.

3.4 邻晶面上原子的近邻数[2]

在邻晶面上有不同的原子位置: 台面内、台阶内、扭折处、台阶边上、台面上等位置, 它们的最近邻数在 sc 晶体的 (100) 邻晶面中分别是 5、4、3、2 和 1, 在 fcc 晶体的 (111) 邻晶面中上述位置的配位数分别是 9、7、6、5 和 3. 这些位置中的扭折位置具有重要性. 这是由于它的最近邻数、次近邻数以及第三近邻数均为体内原子各近邻数的一半. 表 3.5 给出不同晶体密排台阶上扭折位置的第一、二、三近邻数 Z_1', Z_2' 和 Z_3'.

表 3.5 密排台阶扭折的第一、二、三近邻数 Z_1', Z_2' 和 Z_3'

晶 体	Z_1'	Z_2'	Z_3'
sc	3	6	4
bcc	4	3	6
fcc	6	3	12
hcp	6	3	1
金刚石	2	6	6

可以利用升华热估计扭折处原子的结合能, 因为升华热是将所有原子分开的能量, 每个原子分得的结合能是扭折处原子结合能的两倍. 如果已知原子间的对势 (如 Lennard-Jones 势), 根据上述第一、二、三近邻数就可以比较精确地计算出扭折处原子的结合能. 可以用实验方法测定表面扭折处原子的结合能, 和由升华热导出的晶体中原子的结合能 E_c 比较. 用脉冲激光辐照低温针尖的表面, 原子从扭折处和台阶处不断蒸发 (此时孤立的增原子很少可以忽略不计), 其中能量最大的原子是扭折处出来的原子, 它们的速度最大. 利用场离子显微−原子探针技术可以测定上述场蒸发离子的飞行时间谱, 从飞行时间谱的起点 (最短的飞行时间) 可以得到速度最大的扭折处原子的结合能. 表 3.6 是一些金属的扭折处得出的原子结合能 E_k, 它们和表中的原子结合能 E_c 一致.

表 3.6　扭折处得出的原子结合能 E_k 和由升华热导出的原子结合能 E_c 的比较

	Fe	Co	Ni	Rh	W	Pt
E_k/eV	4.50±0.16	4.34±0.08	4.35±0.04	5.41±0.17	9.00±0.49	5.62±0.12
E_c/eV	4.32	4.41	4.46	5.78	8.90	5.84

3.5　晶体表面能的各向异性[3, 4]

如 1.7 节所述, 可以简单地认为晶体表面能是由于将表面两侧原子之间的键断开引起的. 以简单立方晶体 (元素 A) 为例, 如晶体上的点阵常数为 a, 晶体的 (100) 单位表面积上断开的最近邻键数为 $1/a^2$, 如键能为 u_{AA}, 则 (100) 表面能 α_{100} 为

$$\alpha_{100} = u_{\mathrm{AA}}/2a^2 \tag{3.1}$$

式中 1/2 的出现是由于断开晶体后出现两个 (100) 表面.

面心立方金属沿 (111) 密排面断开后每个原子断开 3 个键. 因为金属体内每个原子有 12 个键, 断开后表面原子在 (111) 内有 6 个键, 它和下一层原子形成 3 个键, 即 (111) 断开后保持 9 个键. (111) 面上每个原子所占面积为 $\sqrt{3}a^2/4$(a 为晶格常数). 因此

$$\alpha_{111} = 2u_{\mathrm{AA}}/\sqrt{3}a^2 \tag{3.2}$$

类似的计算得到：面心立方金属的 (100) 表面能的估计值为

$$\alpha_{100} = 2u_{\mathrm{AA}}/a^2 \tag{3.3}$$

(111) 比 (100) 更密排, α_{111} 比 α_{100} 小.

一般的表面能和表面元胞面积 S 内断键数 ΔZ 的关系式是

$$\alpha = \Delta Z u_{\mathrm{AA}}/2S \tag{3.4}$$

一般金属的键能 u_{AA} 约为 0.3~0.5eV.

可以用估算表面能的方法估算台阶线能量和扭折点能量. 这就是说使晶体沿有台阶的邻晶面分开, 则除了台面上原子断开键外, 还附加台阶原子处的断键数. 如台阶原子间距为 a', 在简单立方晶体中单位长度断键数为 $1/a'$(此时 $a' = a$, a 为点阵常数), 平均每个原子横向断开一个键, 因此台阶线能量为 $u_{\mathrm{AA}}/2a'$, 在面心立方晶体 (111) 中, 每一台阶原子横向断开两个键, 因此台阶线能量为 $2u_{\mathrm{AA}}/2a' = u_{\mathrm{AA}}/a'$($a' = \sqrt{2}a/2$, a 是 fcc 晶体的点阵常数).

对扭折也可以类似地处理, 此时在台阶线能量外附加一个扭折点能量. 在简单立方晶体 (111)[010] 台阶上此值为 $u_{\mathrm{AA}}/2$, 在 fcc 晶体 (111)[1$\bar{1}$0] 台阶上扭折点能量是 $2u_{\mathrm{AA}}/2 = u_{\mathrm{AA}}$.

考虑表面的 TLK 结构后, 可以用类似的方法估算邻晶面以至各不同取向的表面能. 下面先考虑二维晶体表面能的各向异性. Wulff 在 1901 年就提出了 $\alpha-\theta$(空间取向) 图[4]. 以二维正方晶体为例 (图 3.9), 表面 S(即断口是一条线) 与 (01) 面的夹角为 θ, θ=0 时表面 S 上只在 [01] 方向上断开键表面能 α 最低, θ 增大后 [10] 方向上也断开键, θ=45° 时两个方向上断开的键数相等, 如键能为 ε, 考虑到形成两个方向的断键, 则单位长度 S 面上的表面能可表达为

$$\alpha=(1/a+\tan\theta/a)\varepsilon/2\sec\theta=\varepsilon(\cos\theta+\sin\theta)/2a=\varepsilon\cos(\theta-\pi/4)/\sqrt{2}a \tag{3.5}$$

即 θ=0, $\alpha=\varepsilon/2a;\theta=\pi/4,\alpha=\varepsilon/\sqrt{2}a;\theta=\pi/2,\alpha=\varepsilon/2a$, 即在 0~ $\pi/2$ 之间是一个半圆. 根据对称性, 得到四个半圆形成的曲线 [图 3.9(a)], 或用极坐标中在 $\langle 10\rangle$ 方向出现内凹尖点的曲线 [图 3.9(b)], 这就是二维的 Wulff 图. 简单立方晶体的 Wulff 图由 8 个球面组成, 球心位于 $\langle 111\rangle$ 轴上, 在 6 个 $\langle 100\rangle$ 方向出现内凹尖点 [图 3.9(c)]. 计算表面能时还可以考虑次近邻原子的作用. 例如, 上述正方二维晶体在考虑次近邻原子的作用后在 $\langle 11\rangle$ 方向又出现四个内凹尖点 [图 3.9(d)]. 图中虚线同图 3.9(b) 一致 (只考虑最近邻), 最内侧的点划线是次近邻的贡献. 外侧实线是二者之和, 即在四个主极小之外, 又出现了四个次极小.

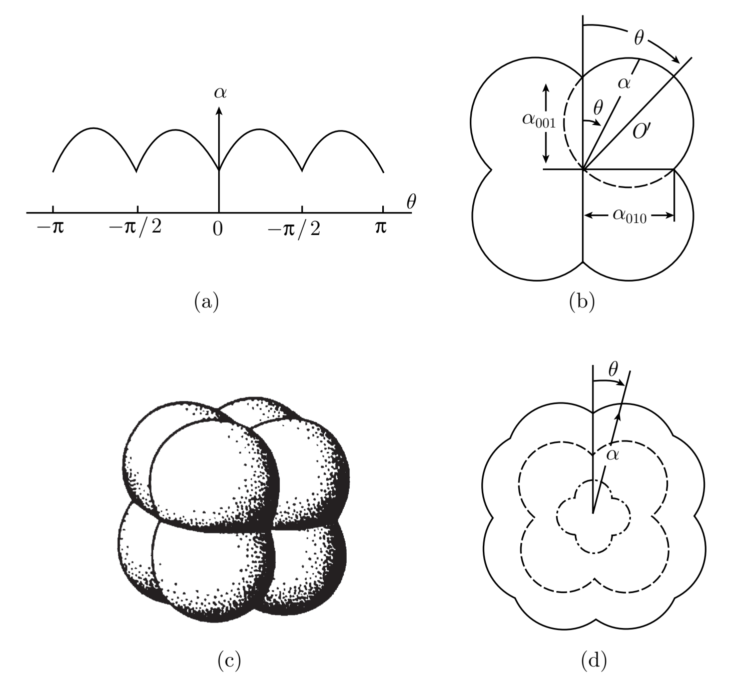


图 3.9 晶体表面能 α 各向异性的 Wulff 图, 二维正方晶体的 α 随取向 θ 的变化 (a)、(b), 三维立方晶体的 α 随取向的变化 (c), 二维正方晶体考虑次近邻贡献后的结果 (d)

可以证明很深尖点方向上的表面组成晶体外形时总表面能最低. 如简单立方晶体总表面能最低的外形是 6 个 {100}组成的立方体. fcc 的最低表面能外形是 {111}和 {100}组成的十四面体 (截角八面体). bcc 的最低表面能外形是 {110}和 {100}组成的多面体. 一般这些面是密排面和较密排的面, 即单位面积上断键数较少的面 (参看表面断键数的表 3.1 和表 3.2).

晶体外形的一般规则是: 在 Wulff 图的每一个方向线段端点上作垂直线段的平面, 这些平面的内包络面是晶体的平衡外形. 在朗道和栗弗席茨的《统计物理学》上有证明.

利用升华热估算的方法得到的 Cu、Ag、Au(均为 fcc 金属) 的表面能见表 3.7. 表中的 a 是点阵常数, Q 是升华热, α 是表面能, 取平均值是为了和多晶的实验值 (表 1.4) 比较.

表 3.7　Cu、Ag、Au 的 (111)、(100)、(110) 表面能计算值 ($\mathrm{erg/cm^2}$)

金　属	a/nm	Q/(kJ/mol)	$\alpha(111)$	$\alpha(100)$	$\alpha(110)$	平均 α
Cu	0.3615	339	2480	2870	3040	2800
Ag	0.409	286	1640	1890	2010	1850
Au	0.408	365	2100	2430	2570	2370

第一章中的 Cu、Ag、Au 的 α 实验值比表 3.7 的估算值小 10%~20%, 但总的趋势符合得很好, 估算时没有考虑表面弛豫和表面再构, 其数值应偏高.

另一种计算表面能的方法是 “对势” 法. 设粒子间的互作用能 U_{ij} 为 Morse 函数:

$$U_{ij} = \varepsilon\{\exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2\exp[-\alpha(r-r_0)]\} \tag{3.6}$$

或 Lennard-Jones 函数:

$$U_{ij} = 4\varepsilon[(b/r)^{12} - (b/r)^6] \tag{3.7}$$

这里的 r 是 i, j 原子间的距离, ε 是互作用能的最小值 (势能谷的值), α 或 b 可以从压缩系数求得. 利用 Morse 势计算 Cu 的 (111)、(100) 表面能时得到: 表面第一至第四层原子对表面能有贡献.

为了减少表面能, 表面可以发生弛豫和再构, 使表面能减少约 10%. 起始表面结构由几何上切开的体结构决定. 如表面层起始结构不变, 而表面层和下面几层原子面之间的距离发生改变以降低表面能, 这种变化称为表面弛豫. 如 Al(110) 表面原子面向下收缩约 4%, Al(111) 表面原子面向上伸展约 2.5%, 而 Al(100) 表面原子面的位置基本上不变.

如果表面结构, 特别是它的二维对称性发生变化, 例如某一基矢方向周期性扩大一倍, 另一基矢方向周期性不变, 形成新的结构, 这种变化称为表面再构 (见第四章).

3.6　台阶和台面的粗糙化[4]

表面台阶线上的一个原子可以离开台阶原子形成一对扭折. 这对扭折的产生相当于台阶线上出现了空位. 可以用类似固体内空位形成能的方法计算扭折对的形成能. 在固体物理中计算空位形成能时先把原子从体内取出, 算一下断开几个键 (最近邻近似), 再把它放回晶体表面的扭折处, 算一下恢复了几个键. 计算扭折对形成能时也如此, 先算从台阶线中取出一个原子, 再把它放回邻晶面几何因素决定的扭折处. 在 sc 晶体 (111)[010] 台阶和 fcc 晶体 (111)[$1\bar{1}0$] 台阶中, 这个过程净断开的键数均为一个 (前者为 4-3, 后者为 7-6). 因此正、负扭折对的形成能各为 $u_{\mathrm{AA}}/2$.

实际的扭折对形成过程是台阶上原子向外不断扩散的过程. 不仅如此, 扭折对产生后上述过程还可以继续沿台阶发生, 使正、负扭折对的距离扩大. 正、负扭折对扩大前后台阶线总能量不变. 这样正、负扭折对在台阶上统计地随机分布. 这种随机分布增大了组态熵. 可以和求空位浓度类似的方法求得扭折的浓度. 带正、负扭折的台阶线的总线能为

$$U = (n + n' + n'')u_{\mathrm{AA}}/2 \tag{3.8}$$

这里的 $n = 1/a$ 是台阶线单位长度原子数, n' 和 n'' 是单位长度内热涨落引起的正、负扭折数. 带有热扭折的台阶的组态熵为

$$S = k\ln[n!/(n - n' - n'')!n'!n''!] \tag{3.9}$$

从自由能 $U - TS$ 极小和斯特林近似公式可得到

$$n' = n'' = \exp(-u_{\mathrm{AA}}/2kT) \tag{3.10}$$

这样的结果仅适用于 n' 和 n'' 远小于 n 的场合, 即 T 较低的场合. 但文献中也将它外推到高温, 此时扭折的浓度可达百分之几十, 并得到台阶粗糙化温度. 显然, 这在定性上是对的, 但定量的结果不完全准确. 在温度更高时台阶线上的扭折还可以不断向内侧延伸, 使台阶线的弯曲程度不断增大, 再加上台面上不断增多的表面空位和增原子, 最后使台面以至整个表面粗糙化. 粗糙化的过程可以由 Monte Carlo 方法模拟出来.

表面空位和体空位类似, 增原子和体内填隙原子类似. 体内填隙原子可以和体空位复合, 表面空位也可以和增原子复合. 不同的是, 一般体内填隙原子形成能显著大于体空位形成能, 因此热涨落引起的填隙原子浓度远低于体空位浓度. 增原子形成能和表面空位形成能相近. 原子可以从扭折处扩散到台面形成增原子, 此时断开的键数在 sc(100) 上是 (3-1, 扭折处断键数 3、增原子成键数 1), 在 fcc(111) 上是

(6-3, 扭折处断键数 6、台面上增原子成键数 3). 台面原子上升并转移到扭折处后形成表面空位. 断开的键数在 sc(100) 上是 (5-3, 台面原子上升时断键数 5、扭折处成键数 3), 在 fcc(111) 上是 (9-6, 台面原子上升时断键数 9、扭折处成键数 6), 二者断开的键数是相近的. 因此增原子浓度和表面空位浓度也比较相近. 它们对粗糙化都有贡献.

参 考 文 献

[1] Nicholas J F. An atlas of models of crystal surfaces. Gordon and Breach Sci. Pub., Inc., 1965: 72.

[2] 吴自勤. 物理, 1982, 11:52.

[3] 冯端, 等. 金属物理学. 第一卷, 第一章, 第八章. 北京: 科学出版社, 1987.

[4] Chernov A A. Modern Crystallography. Vol. 3. Chapter 1. Berlin: Spring-Verlag, 1988.

第四章　再构表面和吸附表面

表面的出现破坏了晶体的三维平移对称性, 因此表面也是一种晶体缺陷. 表面的出现伴随着大量原子键的断开, 从而需要大量的能量. 和其他面缺陷相比, 比表面能的值最高, 因此表面上的原子会改变其组态力图使表面能有所降低. 为了降低表面能, 近表面的几层原子之间的距离会发生变化, 这就是表面弛豫现象. 不仅如此, 表面原子还可以重新成键, 从而改变晶体表面的平移对称性, 发生表面再构现象, 形成所谓的再构表面. 表面吸附一些原子也有利于表面界面能的降低, 吸附原子后的表面周期性也会发生变化, 形成所谓的吸附表面. 在本章中将首先介绍再构表面和吸附表面的标记, 再分别介绍半导体和金属的再构表面的一些具体结构, 最后介绍吸附表面的一些具体结构.

4.1　再构表面和吸附表面结构的标记

清洁表面是在超高真空系统中经过离子轰击后杂质含量小于 10^{-3} 的晶体表面, 吸附表面是清洁表面上吸附有其他元素的表面. 这些吸附的其他元素原子一般是外界沉积到表面上的, 但在一定条件下它也可以是晶体内杂质或合金元素向表面偏析的结果.

晶体的理想表面指晶体被一几何面切开后的表面. 它的二维周期性可以表示为

$$m'\boldsymbol{a}' + n'\boldsymbol{b}'$$

这里 $\boldsymbol{a}'$ 和 $\boldsymbol{b}'$ 是表面元胞基矢, m' 和 n' 是整数. 实际的清洁表面的周期性会和理想表面不同, 吸附表面的周期性更可以不同于理想表面. 实际的表面的二维周期性可以表示为

$$m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b}$$

这里 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 是表面元胞基矢, m 和 n 是整数, $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 可以和 $\boldsymbol{a}'$、$\boldsymbol{b}'$ 平行, 并且具有以下关系

$$\boldsymbol{a} = p\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b} = q\boldsymbol{b}'$$

这里 p 和 q 是整数, 此时晶体实际的再构表面结构可表示为

$$E(hkl)\text{-}(p \times q)$$

这里 E 是元素符号, (hkl) 是晶体按几何面切开的晶面, 例如 Si(111)-(7×7) 就是一种被研究得很多的 Si 单晶的表面. 它表示经过表面原子的重新排列、组合, 形成的元胞比理想表面元胞扩大了 7×7 倍.

实际再构表面和吸附表面的基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 还可以和 $\boldsymbol{a}'$、$\boldsymbol{b}'$ 不平行并有如下关系

$$\boldsymbol{a}=p_1\boldsymbol{a}'+q_1\boldsymbol{b}',\qquad \boldsymbol{b}=p_2\boldsymbol{a}'+q_2\boldsymbol{b}'$$

这里 p_1、q_1、p_2 和 q_2 是整数. 如 $\boldsymbol{a}$ 相对 $\boldsymbol{a}'$、$\boldsymbol{b}$ 相对 $\boldsymbol{b}'$ 的转角相同, 则再构表面和吸附表面结构 E 可表示为

$$E(hkl)\text{-}(a/a'\times b/b')\text{-}\theta\text{-A}$$

这里 a、b、a'、b' 是各基矢长度, θ 是转角, A 是吸附的元素, 如 Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-30°-Ag 等. 它表示 Si(111)-Ag 表面的基矢增大了 $\sqrt{3}$ 倍并转动了 30°. 如果再构表面和吸附表面二维晶胞内有多余原子或吸附原子, 则在 $(a/a'\times b/b')$ 前加 c , 如再构表面 Pt(001)-c(4×2)、吸附表面 Pt(001)-c(2×2)-CO 等.

半导体表面是研究得最多的表面, 下面先介绍半导体表面, 再介绍金属表面.

4.2　半导体再构表面结构

4.2.1　Si(111)

Si(111) 表面容易发生再构, 在约 875°C 以下为 (7×7) 结构, 高于 875°C 转变为 (1×1) 结构. 在室温以下解理得到的表面具有 (2×1) 结构, 退火温度达到 380°C, 它会转化为 (7×7) 结构.

在扫描隧道显微镜 (STM) 发明之前, 对 (7×7) 结构提出过多种模型, 由于表面晶胞如此之大, 很难判定哪一个模型更正确. STM 的直观结果解决了这一难题, 这是 STM 的一个重要贡献. 目前得到公认的 Si(111)-(7×7) 结构见图 4.1, 从侧视图和俯视图可以看到 (7×7) 表面晶胞短对角线右侧和左侧的五层表面原子结构不同.

右侧结构为 aBbC 层原子加 6 个增原子组成, 如前所述, aB 间和 bC 间距离为三维晶胞体对角线的 1/12[图 3.5 (111) 面原子结构], Bb 间距离为晶胞体对角线的 1/4. aB 双层原子可视为大块晶体原子结构的延伸, bC 双层原子则和理想晶体向外延伸的结构有差异, 在 (7×7) 晶胞的四个顶点上有凹陷 (双层原子缺损), C 层原子又称支撑原子 (restatom) 只有 21 个 (7×7 晶胞有 49 个原子, 除去四个顶点合起来缺损的 1 个原子, 半个晶胞内应有 24 个), 6 个增原子分别和下面的一部分 C 层原子 (排列成三角形) 形成四面体结构.

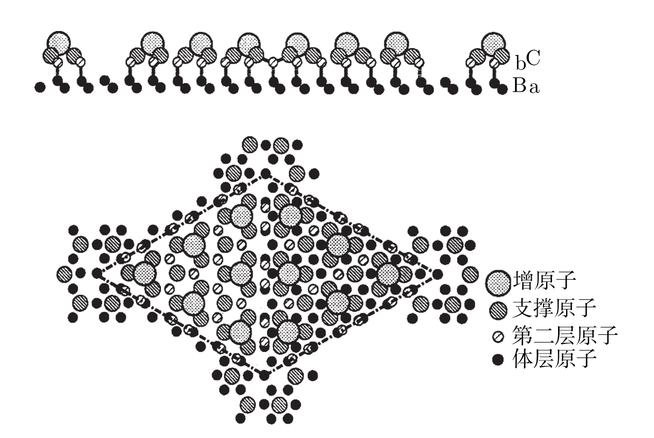


图 4.1 Si(111) 表面 (7×7) 结构的 DAS 模型, 上为侧视图, 下为俯视图

在 (7×7) 晶胞短对角线左侧由 aBbA 层原子 (A 原子也是支撑原子) 加 6 个增原子组成, 实际上短对角线是层错的界线, 左半个晶胞内层错 (位置由 C 移到 A) 的存在使右侧 C 层不能周期地延伸到左侧. 左右侧原子高度也略有不同 (层错一侧略高).

从俯视图可以看到沿晶胞边线和层错线 (短对角线) 上的一对对 b 层原子相对 B 层原子的横向距离缩短, 形成所谓的二聚体 (dimer). 这就是 Takayanagi[1] 提出的 "二聚体–增原子–层错"(dimer-adatom-stacking fault, DAS) 模型. 模型中增原子共 12 个, 表面第一层支撑原子共 42 个 (比基体原子层的 49 个原子少了 7 个), 表面第二层 (b 层) 原子 48 个 (顶角 4 个凹陷点少 4 个原子, 属于晶胞的是 1/4, 一个晶胞比基体原子层的 49 个原子少 1 个原子). 这三层的总原子数为 102 个, 和 Si(111)-(1×1) 面 49 个晶胞双层 98 个原子相比, 多 4 个原子. 经常在 (7×7) 结构中观察到表面缺陷, 常见的增原子缺位一般出现在晶胞顶点凹陷处的近邻, 一般缺损一个增原子, 有时两个相邻的增原子可以一起缺损.

从 (7×7) 的 DAS 模型可以看到, 把边长从 7 单位减为 5 单位, 增原子数从 12 个减为 6 个, 顶角仍为凹陷, 就可以形成 (5×5) 的 DAS 模型. 类似地可以把它扩大成 (9×9)DAS 模型. 它们都已被 STM 观察到. (7×7) 结构的最表面的 DAS 模型比相应 (1×1) 结构的表面双层原子数每个晶胞多 4 个原子, (5×5)DAS 模型有所不同, 它和相应的 (1×1) 的表面双层原子数相同, 不需要增补原子到表面层.

进一步的 STM 观察显示, Si(111) 表面的台阶通过 (7×7) 晶胞的凹陷顶点, 即它的台面由整数个 (7×7) 晶胞组成. 显然, 通过凹陷顶点的台阶上原子的总断键数会少一些, 在能量上是有利的.

由于 (7×7) 晶胞一半无层错, 一半有层错, 两者的局域电子态密度不同, 在一定偏压下进行微分电导 ($\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$) 的测定, 可以明显区别有、无层错的两个三角形,

测量后可以和表面形貌像进行对比. 其他扫描隧道谱 (STS) 方法, 如电流成像隧道谱 (CITS) 也可以区分有层错和无层错的区域.

对 Si(111)-(2×1) 结构也提出过多种模型. 1981 年和 1982 年 Pandey[2] 提出的 "π 键链" 模型, 和后来 STM 的结果基本符合, 图 4.2 是 (1×1) 和 (2×1) 结构的比较. 图上部是沿 ⟨011⟩ 方向的侧视图, 在 (1×1) 的侧视图上画出了 aBbC 四层原子, 它们组成曲折的六原子环 (六个原子并不都在纸面上), C 层原子各有一个悬键. 在 (2×1) 的侧视图上, 顶层 bC 二层原子重新成键交替地组成了侧视图上的曲折的七原子环和五原子环. 最上一层原子两两靠近并形成 π 键. 从俯视图上可以清楚看到最上一层原子形成沿 ⟨011⟩ 方向的曲折原子链, 第二层也在较低处形成沿另一个 ⟨011⟩ 方向的曲折原子链, 正因为这两个原子链, 使晶胞扩大一倍成为 (2×1) 结构. STM 和 STS 测量对 (2×1) 结构的电子态有了更深入的了解. STM 还观察到 (2×1) 结构的表面台阶沿着上述曲折原子链, 在台阶处曲折原子链下倾和 aB 层原子形成六原子环.

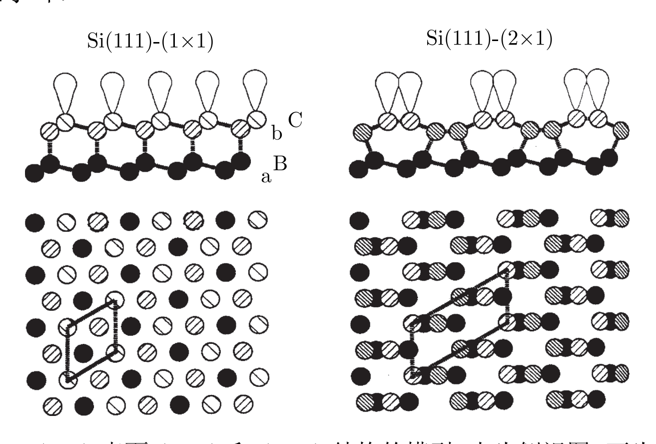


图 4.2　Si(111) 表面 (1×1) 和 (2×1) 结构的模型, 上为侧视图, 下为俯视图

4.2.2　Si(001)

1959 年 Schlier 和 Farnsworth[3] 就根据低能电子衍射 (LEED) 的 1/2 分数斑点提出了一个 Si(001) 的二聚体模型. 由于 LEED 中有时还出现 1/4 分数的斑点, 此模型和其他模型经过长期比较, 才慢慢占了上风, 但在二聚体是对称的还是扭曲的方面还无定论.

STM 观察解决了这个问题, 实际上对称的二聚体链 (为主) 和扭曲的二聚体链同时存在, 前者的晶胞是 (2×1), 后者的晶胞则可以是 (2×2) 和 (4×2). 图 4.3 是对称的二聚体模型, 正方晶胞垂直的两边分别是体晶胞中的 [110] 和 [1$\bar{1}$0], 这样表面晶胞就不含有面心原子. 俯视图 (上部) 中最大的圆圈是顶层原子, 次大的圆圈

是第二层原子, 第三层原子以小黑圈表示. 将俯视图和 ⟨110⟩ 侧视图 (下部, 表面三层原子均用次大的圆表示) 综合在一起可以看到：(1×1) 结构每一顶层原子和第二层原子形成两个键, 这样每一顶层原子还有两个悬键. 顶层原子为减小能量两两靠近形成 (2×1) 再构表面中的二聚体链, 使每一个原子减少一个悬键, 形成五原子环. 同时表面晶胞扩大一倍成为 (2×1) 晶胞.

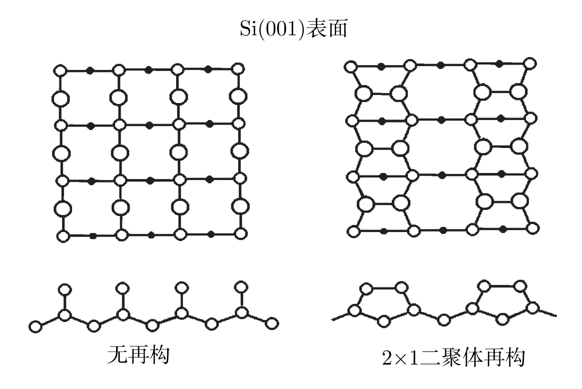


图 4.3 Si(001) 表面的 (1×1) 和 (2×1) 模型, 上为俯视图, 下为侧视图

将样品温度降至 120K 后用 STM 观察, 看到扭曲的二聚体链的范围比室温时扩大. 这种非对称的链和非对称的表面缺陷有联系. 扭曲二聚体的一种模型见图 4.4. 图中二聚体的一个原子 (大圆圈) 上升, 使第二层两个原子靠近 (见图中箭头), 相反地另一原子 (和大圆圈横向相邻的中圆圈) 下降使第二层两个原子离远一些 (见图中箭头). 相应地扭曲二聚体链在 STM 像上显示为锯齿形. 相邻的扭曲二聚体链可以形成 (2×2) 或 c(4×2) 晶胞 (后者更多些), 它们引起 LEED 的带 1/4 和 1/2 分数的衍射斑点.

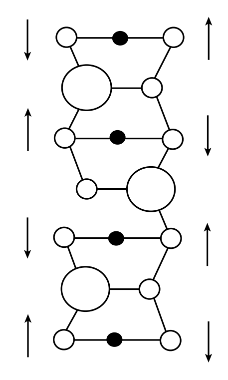


图 4.4 Si(001)-(2×1) 的一种扭曲模型 (俯视图)

二聚体引起的电子结构的变化见图 4.5, (a) 中二聚体未形成, 每个顶层原子有

两个悬键, 形成四重简并. (b) 中已经形成对称二聚体, 每个顶层原子的一部分电子云并入五原子环中, 相当于形成了 σ 键和反 σ* 态. 每个顶层原子各保留一个悬键. (c) 中相邻悬键已形成 π 键和反 π* 态, 此时 π 键和反 π* 态之间出现小小的能隙, 此时表面已经不显示金属性, 这和光电子能谱结果相符. (d) 中扭曲二聚体形成, 使悬键能级距离增大, 电子云分布也不再对称, 上升的悬键 DB_U 的能级低于下降的悬键 DB_D, 使电子云向上升悬键集中. 图 4.5 的下部分别给出了以上四种情形的能级的分裂和变化.

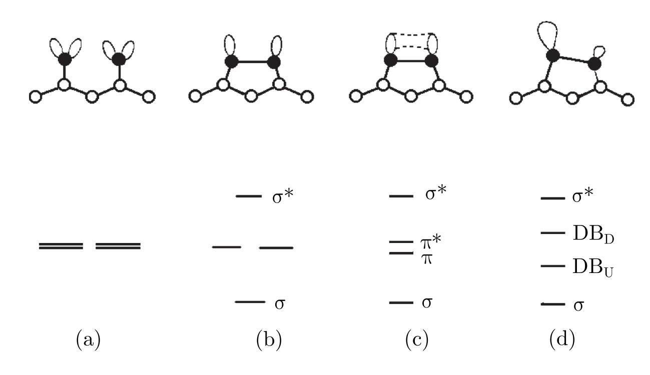


图 4.5 对称和扭曲二聚体的电子结构

STM 对 Si(001) 台阶结构的观察已取得了重要的结果. 从图 4.6 可以看到若干单原子高度的台阶(高度为0.136nm). 台面交替地由垂直或平行台阶的二聚体链组成. 此邻晶面在[110]方向上倾角为θ, 台阶的平均距离(台面宽度)为 0.136nm/tanθ, 例如 θ 为 1° 时, 台面宽 7.80nm, 此图左上角高, 右下角低. 从图可区分两种台阶, 和高一层台面上二聚体链平行的台阶被称为 A 型, 和高一层台面上二聚体链垂直的台阶称为 B 型, A 型台阶比较平直, B 型台阶则相当曲折. 这些现象说明, 增原子的易扩散方向是二聚体链的方向, 因此 A 型台阶高一层台面上增原子很容易沿台阶方向运动, 并掉下来使台阶平直. B 型台阶的上一层台面上随机数目的增原子很容易沿垂直台阶方向运动并掉下来, 形成粗糙的台阶. 邻晶面偏离密排面较大时(如超过 2°), 台面变窄, 台阶高度均为 B 型的双层高度台阶, 此时所有台面的二聚体链均和台阶垂直.

二聚体链台阶在表面层引起应变. 在外加应力 (如晶片被弯曲) 作用下, 例如 (2×1) 台面会变宽, (1×2) 台面会变窄, 应力方向相反后, (2×1) 台面会变窄, (1×2) 台面变宽. 相应地, 不同的 (2×1) 台面和 (1×2) 台面的 LEED 斑点强度的比值也从大于 1 变为小于 1. 无外加应力时两种台面宽度相同, 两种 LEED 斑点强度的比值等于 1. 这些结果说明台阶间有长程弹性互作用. 扭折之间、扭折台阶之间也有互作用.

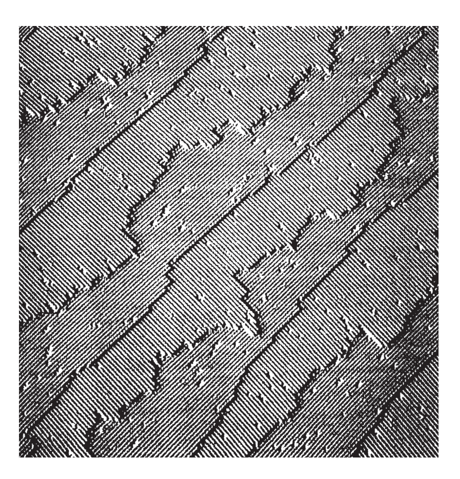


图 4.6 Si(001) 邻晶面上的两种台面和台阶

4.2.3 Si(110)

由于金属杂质对 Si(110) 再构的影响很大, 早期的低能电子衍射 (LEED) 给出多种再构 (110) 表面, 如 (5×1)、(7×1)、(9×1) 等. 图 4.7 是 Si(110)“缺损列” 表面结构的俯视图 (上部) 和 ⟨110⟩ 方向的侧视图 (下部). 下图中顶层原子的零列、第 3 列、第 5 列等缺损 (从左数起) 形成了 (5×1) 结构. 类似的缺损可以形成 (7×1) 和 (9×1) 结构. 进一步的 LEED 和 STM 研究得出, 原先得到的(5×1)结构是 0.01 单层的 Ni 引起的, 清洁 Si(110) 可再构成 (2×16) 结构.

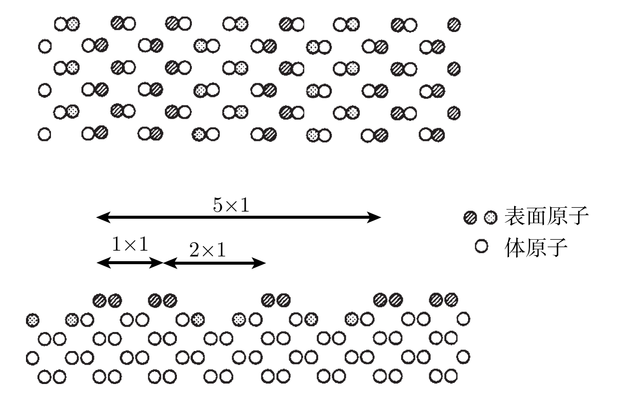


图 4.7 Si(110)“缺损列” 表面结构, 上为俯视图, 下为侧视图

4.2.4 Ge(111)

Ge 和 Si 的体结构都属于同样的金刚石结构, 但再构 Ge(111) 和再构 Si(111) 不同, Si(111) 的稳定结构是 (7×7), 但 STM 和 LEED 结果都说明 Ge(111) 以 c(2×8)

为主, 同时存在的还有 (2×2) 和 c(4×2) 结构. 这些结构属于增原子模型, 增原子有 T_4 和 H_3 两种位置, 如图 4.8 所示. T_4 结构中增原子和表面 (由内到外 aBbC 四层原子) 中 b 层原子的投影位置重合 (见俯视图), 增原子层、一层、二层原子中五个近邻原子还形成双四面体. H_3 结构中增原子和表面 bC 原子的投影位置都不重合. 理论计算表明, T_4 结构在能量上比 H_3 结构有利一些. T_4 和 H_3 位置增原子的适当排列可以形成 c(2×8)、c(4×2)、(2×2) 等表面结构. 图 4.9 是 T_4 和 H_3 位置增原子分别形成的 c(2×8) 表面结构. 从图可见, T_4 位置 Ge 增原子和下面第 2 层原子投影重合, H_3 位置 Ge 增原子和下面第 1、2 层原子的投影都不重合.

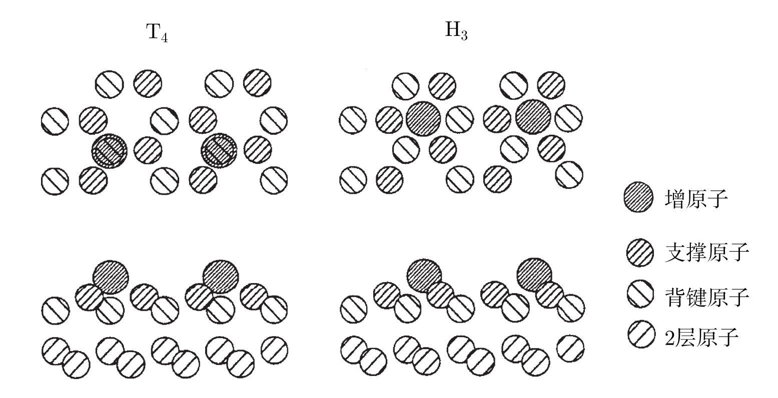


图 4.8　Ge(111) 表面增原子的 T_4 和 H_3 位置, 上为俯视图, 下为侧视图

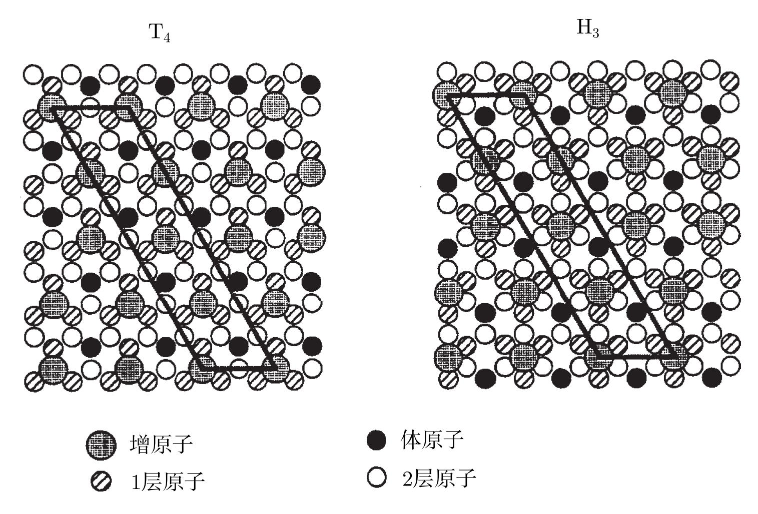


图 4.9　Ge(111) 表面 T_4 和 H_3 增原子形成的 c(2×8) 结构

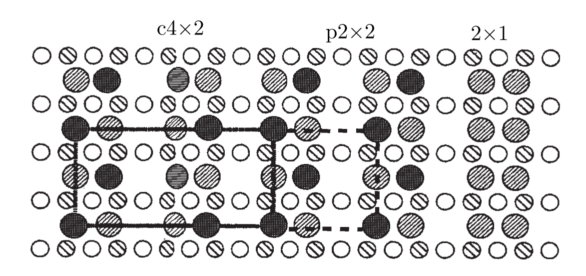
刚解理得到的 Ge(111) 也具有和解理 Si(111) 类似的 (2×1) 结构, 退火后可得到大面积的 c(2×8) 结构. 由于 c(2×8)、c(4×2) 和 (2×2) 顶部两层原子的密度大于

(2×1) 中 π 键链原子密度 (约大 12.5%), 在 c(2×8) 退火结构中出现尺寸约 100nm, 边缘为双层原子台阶的空洞[4]. 加热到约 300°C 时 Ge(111)-c(2×8) 转变为 (1×1) 结构.

4.2.5　Ge(001)

Ge(001) 的再构和 Si(001) 相同, LEED 也常显示 (2×1) 结构, STM 得到的原子排列也是类似的, 即存在对称的和非对称 (扭曲) 的二聚体链 (图 4.10). 如此图所示, 相邻扭曲二聚体链的不同配置可以形成 (2×2) 和 c(4×2). 理论计算也给出 (2×2) 和 c(4×2) 结构在能量上比 (2×1)、c(2×2)、(4×1)、(8×2) 有利一些.

在 Ge(001) 邻晶面上也观察到单原子层高的台阶上、下两台面上的二聚体链的取向差 90°, 但台阶方向既可以是 ⟨110⟩, 也可以是 ⟨100⟩, 不像 Si(110) 一般是 ⟨110⟩ 方向.



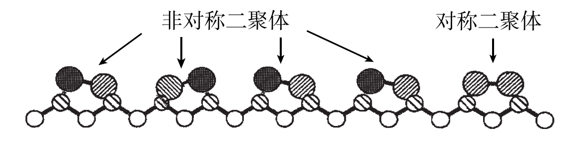


图 4.10　Ge(001) 的二聚体再构模型

4.2.6　GeSi(111)

原子比 1:1 的 GeSi(111) 的早期研究得到具有 (5×5) 对称性的再构. STM 研究证实此结构的形貌和 Si(111)-(7×7) 类似. 晶胞中有 6 个突起部分 (增原子), 它们也被短对角线分开, 一侧较高, 另一侧较低. 看来这也是由层错引起的, 但也不能排除由 Ge、Si 原子有序排列引起的可能性.

4.2.7　GaAs(110)

GaAs 很容易沿 (110) 面解理. 图 4.11(a) 中两种 STM 图像上画出了元胞及 Ga、As 原子. 它是改变 STM 偏压极性 (从1.9V 到−1.9V) 得到的. 正偏压时测定的是 (110) 表面的 Ga 原子位置, 负偏压时测定的是 (110) 表面的 As 原子位置 (分别

和图下方的结构模型的黑圆和白圆对应). STM 研究还得出 GaAs(110) 面上 Ga、As 原子链发生扭曲, As 向上、Ga 向下形成和水平面约成 30° 角的键, 图 4.11(b) 是这一扭曲的 ⟨110⟩ 侧视图. 此图还显示发生扭曲的原因和电子转移有关. 未扭曲的 As 和 Ga 的悬键各有一个电子, 形成的能带半满, 扭曲后电荷向 As 富集, 使悬键能带分裂, 产生的能隙达 2.4eV, 超过体能带的能隙 1.4eV, 使体系能量降低. GaAs(110) 面虽然有上述表面弛豫, 但一般不发生表面再构.

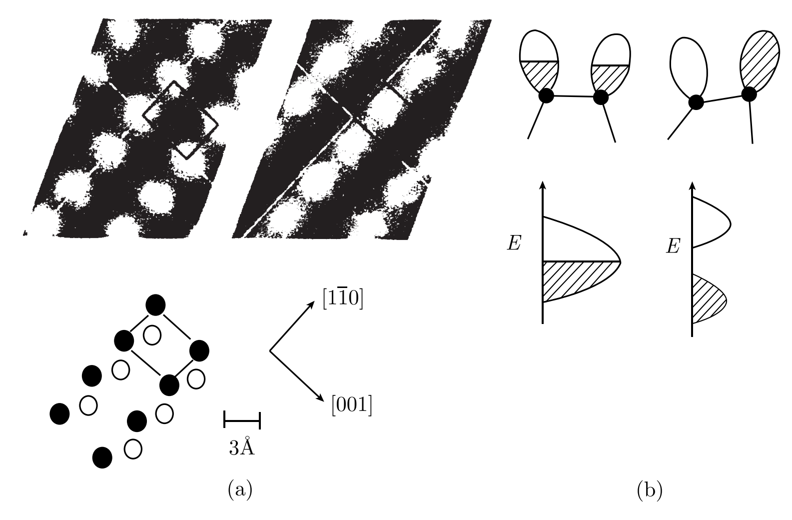


图 4.11　GaAs(110) 面的 STM 图像, 左上偏压 1.9V, 右上偏压 −1.9V, 下为表面结构模型 (a); 悬键电荷由 Ga 向 As 富集, 使悬键能带分裂并引起表面原子链扭曲 (沿 ⟨110⟩ 观察)(b)

4.2.8　GaAs(001)

GaAs(001) 表面有极性, 一般 As 原子表面较易制备, STM 研究得出, 表面上有 (2×4)、c(4×4)、c(2×8) 结构单位, 它们分别由一对对 As 原子的二聚体和缺损二聚体组合而成. c(4×4) 结构单元由 As 二聚体和下面的 As 原子层组成. 在高温退火后它转化为 c(2×8), 它由三行 As 二聚体和一行缺损二聚体组合而成, 每三行 As 二聚体又相互错开.

4.2.9　GaAs(111)

GaAs(111) 表面也有极性, 一般的表面顶层也由 As 原子组成. 衍射方法给出 (2×2) 结构, 退火后形成 $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$-23.4° 再构表面. STM 对这两种结构单元的研究给出了具体的原子模型[5], 认为 2×2 结构由 As 三聚体 (顶层 As 原子成键并和下一层 As 原子成键) 排列成六边形后形成. 这样的结构中 As 的悬键均被饱和.

500°C 退火 10 分钟形成 $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ 再构表面, 其模型是：顶层排成六边形的 As 原子和下一层 12 个 As 原子组成 $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ 结构单元.

4.3 金属再构表面结构

高分辨电镜和 STM 都直观地证实 Au、Pt、Ir 的 (110)-(1×2) 再构都是交替地缺损原子列后形成的. 温度升高时, 如 Au 在约 700K 时, (1×2) 结构会转变为 (1×1) 结构, 这是一种有序–无序转变, 顶层原子在 (1×1) 位置上无序分布形成 (1×1) 结构.

Au(111) 的 STM 图像一般显示的是 (1×1) 结构, 但有时也出现 $(22\times\sqrt{3})$ 结构, 其来源是 fcc 和 hcp 间的层错 (与表面上的 Shockley 不全位错相连). 这些位错提供了 Au(111) 上 Ni 和 Fe 的成核中心.

Au、Pt 的 (100) 表面上有 (5×20) 和 (5×12) 再构. 再构的来源是 (100) 上顶层原子密排得类似于 (111) 面, 相应地一些原子向外位移. 600°C 以上 (5×20) 的长程序消失.

Au 在 Ni(110) 显示 (7×4) 结构, 它的晶胞为 $4d_{\langle 100\rangle}\times 7d_{\langle 110\rangle}$($d_{\langle 100\rangle}$ 和 $d_{\langle 110\rangle}$ 分别是 $\langle 100\rangle$ 和 $\langle 110\rangle$ 晶列间距), 由 c(2×4) 亚单位组成, 每 7 个 $d_{\langle 110\rangle}$ 长度缺损一个 $\langle 100\rangle$ 原子列. Au(111) 显示有 $(22-23)\times\sqrt{3}$ 再构, 但 Ag 在 Au(111) 上未显出再构. Ag 层在空洞或台阶处成核, Ni 在 Au(111) 上的成核位置在两种堆垛相遇处的表面位错上, Fe 层在 Au(111) 上有类似成核位置.

4.4 吸附表面结构

4.4.1 物理吸附和化学吸附

衬底和增原子之间存在着两种吸附：物理吸附和化学吸附. 物理吸附时衬底原子和增原子之间没有电荷转移, 二者之间的吸引力是 van der Waals 力和 (或) 静电力. 它存在于任何分子之间, 它也是气体转化为液体的原因. 物理吸附时势垒很小, 几乎不需要热激活. 物理吸附一层分子后还可以通过 van der Waals 力继续吸附, 因此物理吸附一般是多层的. 化学吸附时衬底原子和增原子之间有电荷转移, 二者之间发生了化学结合, 二者之间的力由化学键的性质决定. 化学吸附一层分子后不能继续形成化学键, 因此化学吸附一般是单层的. 一般来说, 物理吸附能小于化学吸附能. 或者说化学吸附释放的能量一般显著大于物理吸附. 相应地化学吸附时分子离表面的距离比物理吸附时小. 化学吸附时有势垒, 需要热激活. 因此, 化学吸附速度较慢, 而物理吸附速度很快. 化学键的形成有选择性, 因此化学吸附在一定元素之间进行, 而物理吸附则没有选择性.

不论物理吸附还是化学吸附, 衬底原子和增原子之间的互作用力都由远程的吸引力和近程的排斥力组成. 在物理吸附中增原子和衬底原子的 van der Waals 吸引势来自原子间瞬态的感生电偶极, 它和 $-1/r^6$(r: 原子间距离) 成正比, 而原子间的排斥是由电子云重叠引起的量子力学性质的排斥势能引起的, 它和 $1/r^{12}$ 成正比. 整个互作用势就是 Lennard-Jones 势.

增原子和衬底间的吸附势 ϕ_{A} 可以简单地表示为增原子和衬底间所有原子互作用对势 ϕ_i 之和, 即

$$\phi_{\mathrm{A}} = \sum \phi_i$$

$\sum$ 表示对所有对势 ϕ_i 求和. 如果增原子和衬底之间的距离远大于原子间距, 上述求和可以被积分代替, 即

$$\phi_{\mathrm{A}} = \int \phi(r) N \mathrm{d}V$$

这里 N 是单位体积衬底中的原子数, $\mathrm{d}V$ 积分范围是半无限大的衬底体积, 如

$$\phi(r) = -C_1/r^6 + C_2/r^{12}$$

而且增原子处于 xy 面上的对称位置, 则积分中 x 和 $-x$, y 和 $-y$ 方向的互作用抵消, 积分后 ϕ_A 只和增原子到衬底表面的距离 z 有关, 积分后得到增原子和衬底间的互作用势为

$$\phi_{\mathrm{A}} = -N\pi C_1/6z^3 + N\pi C_2/45z^9$$

求微商后得到极值处有

$$N\pi C_1/2z_0^4 - N\pi C_2/5z_0^{10} = 0$$

即

$$C_1/C_2 = 2/5z_0^6$$

如果增原子下面有一个衬底原子, 二者之间的互作用能 E_0 为

$$E_0 = -C_1/z_0^6 + C_2/z_0^{12}$$

和上式联合可求得

$$C_1 = 2E_0 z_0^6/3, \quad C_2 = 5E_0 z_0^{12}/3$$

于是, 增原子和衬底间的吸附能

$$\phi_{\mathrm{A}} = 2N\pi E_0 z_0^3/27$$

另一种物理吸附的互作用势来自静电互作用, 许多薄膜实验的衬底是离子晶体, 即使沉积粒子是非极性的, 这些沉积原子会受到衬底离子电场的作用感应出电

偶极距或四极距, 电偶极和所有离子之间的互作用势加起来就可以得到吸附能. 计算时取了四种离子晶体 (100) 表面的吸附位置: 元胞中心、元胞边的中点、正离子上方和负离子上方. 计算的互作用势包括 van der Waals 势、排斥势和静电感应势. 计算结果显示 Ar 在 NaCl、KCl、KBr(100) 表面上的吸附能约为 0.1eV, 但吸附位置有时在元胞中心, 有时在离子上方. 金属原子在 NaCl 表面的吸附位置有 9 种 (包括以上四种), 其平均计算值为: Cu、Ag、Au 在 NaCl(100) 面上的吸附能分别为 0.08、0.18、0.25eV, 它们离表面的位置约为 0.3nm. 计算还给出 Cu、Ag、Au 在此表面上的扩散激活能分别为 0.08、0.09、0.11eV. 一般来说, 扩散激活能小于吸附能, Ag 和 Au 的计算结果定性上符合这一规律. Cu、Ag、Au 在云母 (0001) 上的吸附能计算值为: 在 8 种位置上得到的吸附能分别为 0.08~0.55、0.20~0.75、0.25~0.80eV. 在云母的 K^+ 空位上吸附能最大, 经过吸附原子电荷分布的适当修正, 这些最大值可降低 10%~20%, 在 K^+ 空位上吸附的这些原子离表面的距离仅为 0.01nm, 计算还给出 Cu、Ag、Au 的表面扩散激话能分别为 0.16、0.3、0.3eV, 符合扩散能比吸附能小的规律. 计算还得到 Cu、Ag、Au 在 Corning7059 玻璃上的吸附能分别为 0.12、0.28、0.35eV.

4.4.2 Si 吸附表面

首先介绍气体/Si 吸附表面. Si(111)-(7×7) 吸附约 1 单原子层 (ML) H 后产生 H 覆盖的 (1×1) 结构, 超过 750°C, H 脱附显著, 又出现 (7×7) 结构.

经 HF 腐蚀的 Si(111) 也显示为 (1×1) 结构. 在 STM 中用 2~10eV 电子脉冲使部分 H 脱附后, 出现百分之几的 (2×1) 结构.

O 在 Si(111)-(7×7) 结构上有两种反应态, 表现为 STM 上较高和较低的增原子[6], 两种反应原子均集中在 (7×7) 晶胞的层错部位.

NH_3 在 Si(111)-(7×7) 上也优先和层错部分反应, 而且还可看到第二层支撑原子反应性最强, 反应性其次的是 (7×7) 晶胞中间的增原子, 再次是 (7×7) 晶胞角上的增原子.

金属/Si(111) 表面结构有多种. 在 200~300°C 沉积 1ML Ag 后 Si(111) 显示出 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 结构, 在约 600°C 退火后出现局域的 (1×3) 结构. Wilson 和 Chiang[7] 在 500°C 沉积 0.11ML Ag 到 Si(111), 得到 (7×7) 和 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 结构共存的表面, 用 (7×7) 定位表面原子后得到 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 结构的原子模型.

Au 在 Si(111) 的结构有 (5×1)、(5×2)、$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$、(6×6) 等, 依赖于沉积量和退火过程, STM 得到 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$、(5×5)、(5×2)、(5×1) 等结构. 但 STM 还不能区分金属/Si(111) 表面顶层原子是 Au、Ag 还是 Si.

Pd 能和 Si 形成 Pd_2Si, 沉积 Pd 后用 STM 研究, 发现 Pd 富集在 (7×7) 晶胞的层错部分, 进一步沉积 Pd, 原有核不断长大但新核并不出现.

约 1ML 的 Cu 在 Si(111) 形成 (5×5) 结构, LEED 显示 1/5 和 1/6 分数的斑点. STM 显示局域 (5×5) 网格松散地分布在 $(5\sim7)a$ 范围 (a：晶格常数) 内, 这些 (5×5) 网格和衬底 Si 原子没有公度关系, 表面上可能形成了 CuSi 化合物.

小于 0.1ML 的 Ni 形成 Si(111)-($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$) 结构, 少量 Ni 在 Si(111)-(7×7) 表面形成 1nm 的环状结构, 环之间形成六角形.

III 族元素 B、Al、Ga、In 在 Si(111) 面均有 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) 结构, Al 沉积后还有 ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 结构, Ga 沉积后还有 (6.3×6.3) 结构, In 沉积后则还有 (4×1) 结构. 对 III 族元素的 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) 结构提出了简单的增原子模型, 在 (1×1)Si 双层上每一增原子和三个表面 Si 原子成键.

As/Si(111) 中 As 和三个等价衬底 Si 原子成键, As 原子的余下两个电子形成满带 (孤电子对), 产生无悬键的 (1×1) 结构. 此表面的制备方法是 700°C 下通 As_4 后形成的. STM 图像的表面原子表观高度仅 0.01nm.

4.4.3　Ge 吸附表面

As 在 Ge(111) 上形成 (1×1) 结构, 10nm 量级六角形畴的边界由 ⟨110⟩ 组成, 畴界凹沟由一对 ⟨112⟩ 台阶组成, 相距三个晶格常数. 在 Ge(001) 上 As 的两个电子和衬底原子成键, 两个电子形成孤对, 另一个电子和相邻 As 原子的电子成键形成二聚体, 产生 (2×1) 结构, Si(001) 上 As 也形成类似结构.

0.25~0.4ML 的 Sn 在 200°C 的 Ge(111) 沉积后保持 (7×7)DAS 结构直至 600°C, 其中表面增原子的表观高度低了 0.04nm.

STM 得出：O_2 可在室温和高温和 Ge(111)-c(2×8) 反应, O 在 c(2×8) 畴界上成核. 300°C 下发生的 c(2×8)-(1×1) 相变使表面实际上形成大范围畴界, O 成核均匀, 冷却后不出现 c(2×8) 结构, 表面上有无序的增原子分布, 在 LEED 上引起 (1×1) 斑点.

4.4.4　GaAs 吸附表面

GaAs 表面的吸附研究以 (110) 面为主, O 在 GaAs(110) 的吸附结构的 STM 图像和偏压极性关系很大, 含 O 约 0.001ML 时观察到孤立的 O 和 GaAs 表面缺陷的复合体, 在偏压为 −2.5V 时 (满带电子流向针尖时) 出现孤立的表观的凸起, 在 2.3V 时 (电子从针尖流向样品空的导带时), 同一位置出现表观凹陷. 随着 O 量增多, 负偏压时的凸起增多. Sb 在 GaAs(110) 上形成 (1×1) 结构, 其位置接近大块 GaAs 向外延伸的位置. 0.25ML 的 Au 在 GaAs(110) 的位置处于以 As 原子为顶点的元胞中心, 它与 Ga 原子的距离近得多 (0.14nm), 显然 Au-Ga 已结合成键, Au 团簇还在 GaAs 表面带隙中引进高的态密度. Fe 在 GaAs(110) 上形成三维团簇, 含有的原子数超过 35 个. Cs 在 GaAs(110) 上形成一维的锯齿状链、二维的 c(4×4) 结

构和三维的无序岛.

4.4.5 金属的吸附表面

S 在 Mo(001) 表面形成 (2×1) 和 (1×1) 结构, S 在 Re(0001) 表面形成 $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$-30° 结构, 结构中 S 原子形成六角环, I 在 Pt(111) 表面形成 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$-19.1° 和 (3×3) 结构 (约 0.4ML)[8]. S 在 Cu(11,1,1), 即 (100) 邻晶面上形成 (2×2) 和 c(4×2) 结构, c(4×2) 台面边缘 (台阶) 方向为 ⟨013⟩, (2×2) 台面边缘 (台阶) 方向为 ⟨011⟩. 苯和 CO 在 Rh(111) 形成 (3×3) 结构. 苯中三个 C 原子高度略大于另三个 C 原子, C 原子间键长 0.15nm. 清洁 Cu(110) 上台阶粗糙, 随着 O 的覆盖 (0.025ML) 在台面上出现 O 引起的直原子列, O 量增加至 0.09ML 时, 和 O 结合的台阶变直, O 量增加至 0.3ML 时, 台面上出现矩形孔洞. 在 Cu(001) 上 $(2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})$-45°-O 的形成缓慢得多.

4.5 表 面 相 变

结构一定的再构表面存在于一定的温度范围内, 超出这个范围, 再构表面将转化为另一种再构表面或无再构的表面, 这就是表面相变. 最著名的再构表面相变是 Si(111)-(7×7) 的相变. Si(111)-(7×7) 到 (1×1) 的相变发生在 875°C, 反射电子显微术 (REM) 研究 [9] 得出, 降温时 (1×1) 到 (7×7) 的相变从台阶上边缘开始成核, 沿台面向里发展. 低能电子显微术 (LEEM) 观察到高温下淬火的样品中存在 (7×7) 三角形. 高温 STM(1990 年开始出现) 研究证实了上述 REM 的结果, 但分辨率更高, 观察到 (7×7) 区域前缘十分粗糙. 最小的 (7×7) 畴不小于 6 个晶胞, 这说明开始形成的 (7×7) 畴必须超过一定的临界面积才能生长. 测定的相变温度为 868°C.

解理形成的亚稳 Si(111)-(2×1) 结构会向更稳定的 (7×7) 型结构转变. 这里的 (7×7) 型指 (5×5)、(7×7) 以至 (9×9) 结构, 从 (7×7) 的 DAS(二聚体–增原子–层错) 模型容易看到, 它可缩小为 (5×5) 或扩大为 (9×9). (2×1) 向 (7×7) 的转化有两种途径. 成核中心 (台阶或畴界) 多时 (2×1) 在 300°C 转化为 (1×1)、(5×5) 或 (7×7). 在 400°C 转化为 (7×7). 缺乏成核中心 (大台面中心部位) 时 (2×1) 在 350°C 转化为 (5×5), 在 600°C 转化为 (7×7). STM 得出, 这种转化在 (2×1) 畴界开始, 延伸向内的边界线很粗糙, 表现为长短不一的 ⟨011⟩ 方向的条纹. 上述 (1×1) 结构实际上是原子和空位在 (1×1) 衬底上的无序排列[10]. 无序 (1×1) 结构表面层原子密度比 (2×1) 高 12.5%, (7×7)DAS 比 (2×1) 高 4.1%, (5×5)DAS 原子密度和 (2×1) 相同, 因此动理学上它最易形成, 但不如 (7×7) 稳定.

Si(111)-(7×7) 在激光辐照下出现双原子层高度台阶, 台面上出现混乱排列的小块 (2×2)、c(4×2) 结构, 此表面在 600°C 退火 1 分钟后出现一系列 (5×5)、(7×7)、

(9×9) 结构, 在 800°C 退火几分钟, (7×7) 表面恢复, 表面起伏也降低一个量级. 这些实验结果使人们认为激光辐照引起表面完全熔化, 随后的快速冷却产生了上述比较混乱的小块 (2×2)、c(4×2) 结构.

从以上的介绍中可以看出, 扫描隧道显微术在揭示表面结构中发挥了突出的作用, 作出了重要的贡献, 在本书的第十五章中将简要介绍它的原理和应用. 需要掌握更多资料的读者还可以参考文献 [11].

参 考 文 献

[1] Takayanagi K, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1985, A3: 1502.

[2] Pandey K C. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1913; Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 223.

[3] Schlier R E, Farnsworth H E. J. Chem.Phys., 1959, 30: 917.

[4] Feenstra R M, Slavin A J. Surf. Sci., 1991, 251/252: 401.

[5] Biegelsen D K, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 452.

[6] Pelz J P, Koch R H. J. Vac. Sci. Technol., 1991, B9: 775.

[7] Wilson R T, Chiang S. Phys. Rev. Lett., 1987, 59: 2329.

[8] Schardt B C, et al. Science, 1989, 243: 1050.

[9] Osakabe N, et al. Surf. Sci., 1981, 109: 133.

[10] Feenstra R M, Lutz A M. Phys. Rev. Lett., 1990, 42: 5391.

[11] Stroscio J A, Kaiser W J. Scanning Tunneling Microscopy. Boston: Academic Press, Inc., 1993.

第五章　薄膜中的晶体缺陷

薄膜的体内晶体缺陷 (包括点缺陷、线缺陷、面缺陷) 和一般晶体的缺陷相同, 我们在这里只作一些简要的介绍, 同时强调这些缺陷和表面、界面之间的作用. 薄膜的表面和界面上还会出现和体缺陷不同的缺陷 (如表面点缺陷等), 它们对薄膜的生长、质量和性能有重要的影响, 因而它们也是本章的重要内容. 由于半导体薄膜 (特别是外延半导体薄膜) 的应用日益广泛, 本章在介绍结构比较简单的金属薄膜中的缺陷之后, 还将重点介绍半导体薄膜中的晶体缺陷.

5.1　密堆积金属中的点缺陷[1,2]

密堆积金属中的点缺陷主要有空位、间隙原子和替代杂质原子等. 由于空位形成能比间隙原子形成能小得多, 这些金属的平衡空位浓度比平衡间隙原子浓度大得多.

平衡空位浓度和平衡间隙原子浓度 n 可以用

$$n = \exp[-(E - TS)/kT] = \exp(S/k)\exp(-E/kT)$$

表示, 这里 $E - TS$ 是点缺陷的形成自由能, 其中 E 是点缺陷形成能, S 是点缺陷形成熵, k 是玻尔兹曼常量, T 是绝对温度. 实际上金属中的点缺陷的浓度可以远远大于平衡点缺陷浓度, 例如形变和辐照引起的点缺陷浓度可以比平衡点缺陷浓度大几个数量级.

金属的平衡空位浓度比平衡间隙原子浓度大得多, 只有一些尺寸小的杂质原子 (H、C 等) 才比较容易存在于金属原子的间隙之中, 要了解这些现象, 需要计算金属中间隙的尺寸和数目. 面心立方金属中较大的间隙有两种：八面体间隙和四面体间隙, 下面分别加以介绍.

5.1.1　八面体间隙

图 5.1(a) 所示的面心立方金属晶胞共有四个原子 (顶角原子为八个晶胞共有, 八个顶角原子对一个晶胞的贡献是一个原子, 六个面心原子为两个晶胞共有, 对一个晶胞的贡献是三个原子). 图 5.1(b) 是面心立方金属晶胞中原子在晶胞底面的投影, 原子旁的数值是原子在垂直底面方向的坐标. 晶胞的六个面心原子分别处于两个相邻的 (111) 面上, 平行这两个 (111) 面的另两个 (111) 面通过两个顶点原子,

这四个面将晶胞体对角线三等分. 这六个面心原子组成围绕晶胞中心的正八面体, 因此晶胞中心就是一个八面体间隙, 如以晶格常数为单位, 其坐标是 (1/2,1/2,1/2). 12 个棱的中点也是八面体间隙, 此时需要加上相邻晶胞的两个面心原子组成八面体, 各个 (111) 原子面的堆垛次序是 ABCABC, A、B、C 是六角密堆原子面在 [111] 方向投影的三种位置.

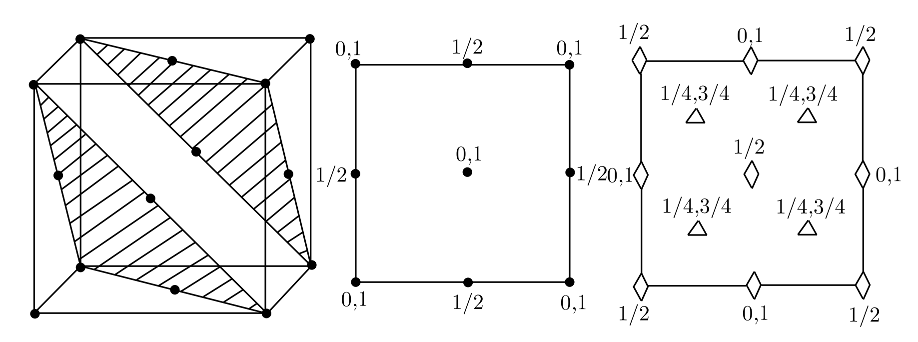


图 5.1 面心立方金属晶胞及其中的两个相邻的 (111) 面 (a), 晶胞中原子在底面上的投影 (b), 晶胞中八面体间隙(菱形)和四面体间隙 (三角形) 中心在底面上的投影 (c), 数值是垂直底面方向的坐标

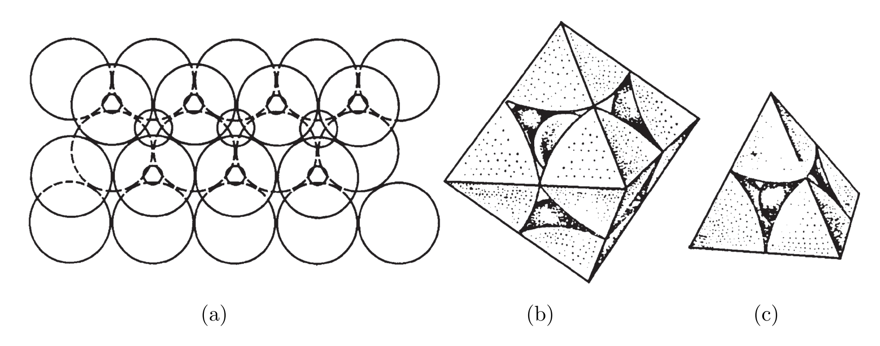
5.1.2 四面体间隙

图 5.1(a) 中一个顶角原子和三个相邻面心原子组成四面体, 其中的间隙是四面体间隙, 其坐标可以是 (1/4,1/4,1/4). 显然四面体顶点原子和三个相邻面心原子处于相邻的 (111) 面上.

八面体间隙和四面体间隙在晶胞内的位置见图 5.1(c). 图中的菱形是八面体间隙的投影, 符号旁的数字表示垂直底面方向的坐标, 其单位是晶格常数. 由图可见, 一个晶胞中有 4 个原子、4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙 (计算间隙数的方法和计算原子数的方法类似, 例如八面体间隙如在棱的中点, 则为四个晶胞共有), 即面心立方金属中原子和八面体间隙之比是 1:1, 原子和四面体间隙之比是 1:2.

面心立方金属晶胞中的原子分别处于四个相邻的 (111) 面上, 这四个 (111) 原子面的堆垛次序是 ABCA, 图 5.2(a) 是相邻两层原子的堆垛, 从图可以看到：两个相邻 (111) 面之间有两种间隙, 相邻 (111) 面各有三个近邻原子 (一共六个原子) 组成的大间隙是八面体间隙, 其立体图见图 5.2(b). 一个 (111) 面的原子和相邻 (111) 面的三个近邻原子 (共四个原子) 组成的小间隙是四面体间隙, 其立体图见图 5.2(c). 在相切刚球模型中, 原子半径是 0.354(晶格常数为 1), 八面体间隙半径是 0.146, 八面体间隙半径和原子半径之比是 0.414. 四面体间隙半径是 0.0795, 四面体间隙半径和原子半径之比是 0.225. 由此可见, 八面体间隙比四面体间隙大得多. 但是八面

体间隙比原子体积小得多. 金属的间隙原子在大的八面体间隙中也会引起很大的畸变, 使间隙原子形成能很大, 因此间隙原子平衡浓度远远比空位平衡浓度小. 一些杂质原子如 C、H 等的原子半径比金属原子小许多, 它们可以比较容易地处于八面体间隙中.



(a) (b) (c)

图 5.2 面心立方金属两层 (111) 原子面之间的八面体间隙和四面体间隙 (a), 八面体间隙 (b) 和四面体间隙立体图 (c)

体心立方金属中也有八面体 (非正八面体) 间隙和四面体 (非正四面体) 间隙. 前者位于面心位置, 如 (1/2, 1/2, 0) 等 6 处 (属于一个晶胞的有 3 个), 以及 12 个棱的中点 (属于一个晶胞的有 3 个), 因此一个晶胞有 6 个八面体间隙. 八面体间隙的半径由相邻近的两个原子限制, 八面体间隙半径和原子半径之比为 0.155. 四面体间隙位于 (1/2, 1/4, 0) 等处, 立方体每个面上有 4 处, 共 24 处 (属于一个晶胞的有 12 个). 四面体间隙半径和原子半径之比为 0.291. 体心立方金属中四面体间隙比八面体间隙大得多, 和面心立方金属中的情况相反. 体心立方金属中, 原子 (属于晶胞的有 2 个原子) 和八面体间隙之比是 1:3, 原子和四面体间隙之比是 1:6. 由于体心立方金属中的四面体间隙比面心立方金属中的八面体间隙小得多, 使体心立方金属 Fe(αFe) 四面体间隙中能固溶的 C 原子数远比面心立方 Fe(γFe) 八面体间隙中固溶的 C 原子少.

金属中的点缺陷可以是替代合金原子、间隙合金原子等. 前者指取代了基体原子的异类原子. 后者指填充在基体原子间隙中的异类原子. 替代合金原子的半径和基体原子半径一般相差较小, 间隙合金原子的半径比基体原子的半径一般小得多. 原子半径见表 5.1, 表中的值是配位数为 12 时的原子半径, 配位数减少时原子半径将减小, 半径的减小值一般为 2%(配位数为 8), 4%(配位数为 6), 或 12%(配位数为 4). 替代合金原子在基体中引起晶格的局部膨胀和收缩, 使晶格常数随合金原子百分比的增大而近似线性地变化 (费伽德定律). 合金原子使固溶体的能量增加, 是不利的, 但它们可以使固溶体的组态熵增大, 是有利的. 两者优化的结果 (自由能极小) 使金属或其他元素都会多多少少含有一定数量的杂质原子.

表 5.1　配位数为 12 时一些元素的原子半径(单位：0.1nm)[2]

H	Li	Be											B	C	N	
0.46	1.15	1.13											0.91	0.77	0.71	
	Na	Mg											Al	Si	P	
	1.89	1.60											1.43	1.34	1.30	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	2.36	1.97	1.64	1.46	1.34	1.27	1.30	1.26	1.25	1.24	1.28	1.39	1.39	1.39	1.48	1.60
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	2.48	2.15	1.81	1.60	1.45	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.56	1.66	1.40	1.58	1.7
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
	2.68	2.21	1.87	1.59	1.46	1.40	1.37	1.35	1.35	1.38	1.44	1.60	1.71	1.75	1.82	

La 系	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1.83	1.82	1.82		1.81	2.02	1.79	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74	1.93	1.74
惰性气体		He	Ne	Ar	Kr	Xe								
		1.22	1.60	1.92	1.98	2.18								

5.2　半导体中的点缺陷[2]

半导体硅、锗中的点缺陷和金属中的点缺陷相比有自己的特点. 半导体具有敞形结构 (open structure), 而金属具有密堆积结构, 两者的堆积系数 (按照简单的刚球模型, 它的定义是相切刚球所占的体积百分数) 差别很大, 面心立方金属、六角密堆积金属和体心立方金属的堆积系数分别为 0.74, 0.74 和 0.68. 而硅、锗和金刚石的堆积系数只有 0.34. 因此后者的空隙所占体积比重很大, 这是共价键具有方向性和饱和性决定的. 正是由于这一点, 硅凝固时体积膨胀约 10%, 锗凝固时体积膨胀约 5%, 而密堆积金属凝固时体积缩小. 敞形结构中连通的间隙大, 使更多元素的原子可以进入间隙并通过间隙机制进行扩散. 这种特点使硅中点缺陷的分布和运动比金属的点缺陷复杂.

硅、锗等元素的金刚石结构相当于两套面心立方结构沿 [111] 方向平移 [1/4, 1/4,1/4] 套构而成, 金刚石结构 (111) 原子面上原子呈六角对称排列, 各个原子面沿 ⟨111⟩ 的堆垛次序是 AaBbCcAaBbCc, 这里 Aa、Bb、Cc 是六角排列原子面的三种位置 (大小写表示投影相同的两层相邻的原子). 金刚石结构中较大的间隙有两种：四面体间隙和六角间隙 (在下两小节中介绍).

5.2.1　四面体间隙

图 5.3(a) 所示的金刚石结构晶胞中有八个原子, 晶胞内部的四个原子组成围绕晶胞中心的正四面体 (六个面心原子组成的正八面体在它的外面, 两者的中心重合), 因此晶胞中心就是一个四面体间隙 T. 晶胞中心坐标和原点原子坐标之间相距 [1/2,1/2,1/2], 根据平移对称性, 所有原子的坐标增加 [1/2,1/2,1/2], 就得到所有四

面体间隙的坐标. 这说明四面体间隙 T 和组成金刚石结构的原子一一对应, 每个晶胞中的四面体间隙和原子之比是 1:1. 图 5.3(b) 是原子在晶胞底面的投影. 图 5.3(c) 中的实心方形是四面体间隙 T 的投影, 符号旁的数字表示垂直底面方向的坐标, 其单位是晶格常数的 1/8.

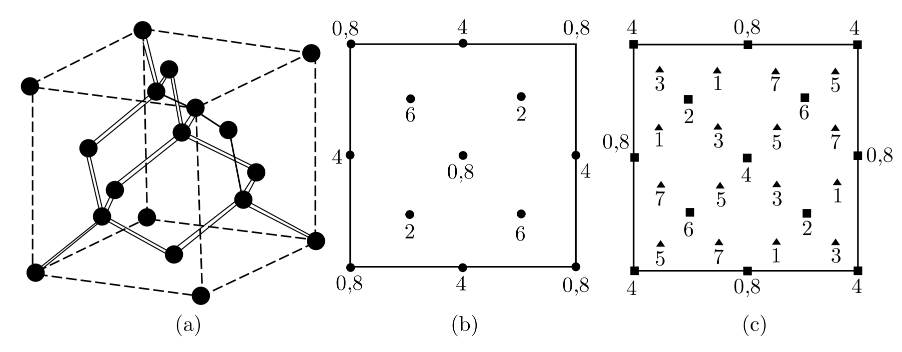
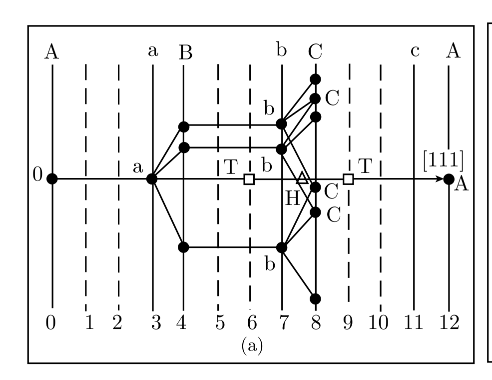


图 5.3　金刚石结构的晶胞的透视图 (a); 晶胞中原子在底面的投影, 数字是垂直方向上的坐标, 其单位是晶格常数的 1/8(b); 晶胞中四面体间隙 (方形) 和六角间隙 (三角形) 在底面的投影, 数字的意义同前 (c)

金刚石晶胞中有一套原子相当于面心立方金属晶胞中的原子, 此外还有四个四面体间隙位置(全部四面体间隙的一半) 上填充了同样大小的原子, 于是金刚石晶胞中有八个原子. 金刚石结构的晶胞中有八个体积和原子一样大的四面体间隙, 其中的四个是原有的一半四面体间隙, 另四个是新出现的, 如体心处(一个) 和十二个棱中点处的四面体间隙 (折合为三个). 假如这八个四面体间隙都填充上同样的原子, 就得到体心立方结构, 这也符合金刚石结构和体心立方金属的堆积系数分别是 0.34 和 0.68.

我们可以在垂直晶胞对角线 [111] 的方向上 (偏离 $\langle 110 \rangle$ 一定角度) 透视硅原子和四面体间隙的分布, 得到图 5.4(a)[2]. 图中水平的 [111] 矢量 0A 被 12 等分, 硅原子分布在 0, 3, 4, 7, 8, 11 和 12 标记的原子面上 (实线), 四面体间隙 T 分布在 1, 2, 5, 6, 9 和 10 标记的面上 (虚线). 图上画出两个以 T 标记的四面体间隙, 中间的一个处在三个 b 原子和一个 a原子组成的四面体内, 右边的处在三个 C 原子和一个 A 原子组成的四面体内. 这两个 T 都处于立方晶胞的体对角线上. 图 5.4(b) 是晶胞内 $(1\bar{1}0)$ 面上硅原子(实心圆, 11 原子面上的硅原子在晶胞以外) 和四面体间隙 T(1 面上的 T 在晶胞以外) 的位置. 所有四面体间隙 T 在晶胞内的位置见图 5.3(c).



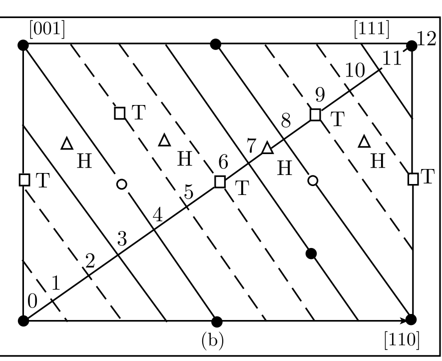


图 5.4 垂直 [111] 方向透视硅的一部分原子、四面体间隙和六角间隙 (a), 晶胞内 $(1\bar{1}0)$ 面上硅原子和四面体间隙 T、六角间隙 H 的位置 (b)

5.2.2 六角间隙

图 5.4(a) 中相邻的三个 b 原子和三个 C 原子组成扭曲的六边形, 其中有一个以 H 标记的 A 位置上的六角间隙. 实际上 a 和 B 二原子面 (图中 3 和 4) 之间的 C 位置、b 和 C 二原子面 (7 和 8) 之间的 A 位置、c 和 A 二原子面 (图中 11 和 12) 之间的 B 位置都是六角间隙 H. 先在图 5.4(b)[取向和图 5.4(a) 不同] 中以 H 标记 3, 4 面之间和 7, 8 面之间 (根据 $\langle 110\rangle/2$ 的平移对称性) 的六角间隙. 再设想在图 5.4(b) 上另外作出一系列 $(11\bar{1})$ 面, 它们和已画出的 (111) 面之间存在以位于中间的 [001] 为轴的二重转动对称, 经过此对称操作, 图 5.4(b) 中 5, 6 面之间和 9, 10 面之间也有六角间隙 H(它们和 3, 4 面间和 7, 8 面间六角间隙 H 存在以位于中间的 [001] 为轴的二重转动对称). 所有六角间隙 H 在晶胞内的位置见图 5.3(c).

由图 5.3 可见, 一个金刚石晶胞中有 8 个原子、8 个 T 间隙和 16 个 H 间隙, H 间隙处在两相邻 T 间隙的中点. T 间隙到 4 个最近邻原子中心的距离是 0.433(以晶格常数为单位), 到 6 个次近邻原子中心的距离是 0.500. H 间隙到 6 个最近邻原子中心的距离是 0.415, 到 8 个次近邻原子中心的距离是 0.650(8 个近邻原子中的 6 个具有 $\bar{3}$ 对称性, 另 2 个在 $\bar{3}$ 轴上). 只要给出间隙和邻近原子的坐标, 这些数值就很容易计算出来. 金刚石结构中原子半径是 0.2165(0.433 的一半), T 间隙正好容下这样半径的球, 即四面体间隙半径和原子半径之比是 1:1, H 间隙的半径是原子半径的 92%, 比四面体间隙的半径小很少. 在硅、锗这样的敞形结构中填隙原子和空位半径之比与金属相比要大得多. 相应地硅、锗中间隙杂质原子的品种也比密堆积金属中显著增多.

5.2.3 点缺陷的畸变组态

硅、锗中的点缺陷有空位、自填隙原子、填隙杂质原子、空位–杂质原子等. 如图 5.5(a) 所示, 空位产生后出现了四个悬键, 这时空位周围的原子组态和电子组态

仍保持正四面体对称性 (T_d 或 $\bar{4}3m$). 但悬键电子可以相互作用, 使周围原子位移 (弛豫) 以降低能量, 增加热振动熵. 如果原子仅仅作同样的径向位移, 空位的点对称性不会变化, 实际上悬键电子配对形成两个新键 [图 5.5(b)], 此时原子在 [100] 方向向外位移, 而在 [010]、[001] 方向向里位移. 这样的畸变使空位的对称性下降为四方晶系的 D_{2d} 或 $\bar{4}2m$. 空位失去一个电子后 [图 5.5(c)], 四个相邻原子位移成 ⟨111⟩ 方向的三角锥, 对称性降为三角晶系的 C_{3v} 或 3m. 文献中将这些使对称性下降的畸变称作 John-Teller 畸变. 此外, 空位周围某一近邻原子可以向空位位移一半距离, 形成分裂空位或哑铃状空位 [图 5.5(d)], 好像原来两个原子位置上各分到半个空位.

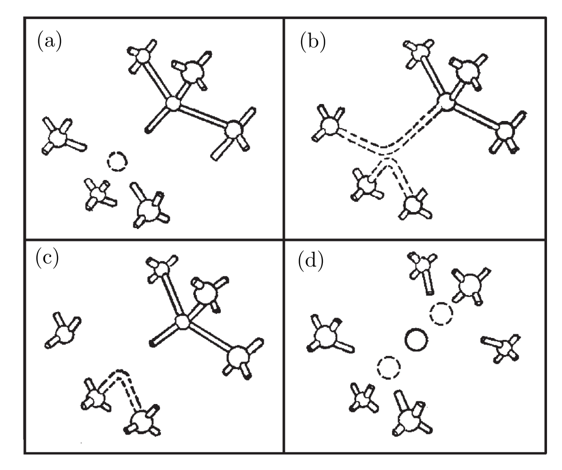


图 5.5 硅中空位四周的悬键 (a), 悬键形成两个新键 (b) 和失去一个电子后 (c) 引起畸变, (d) 是哑铃状空位

自填隙原子处于 T 间隙、H 间隙还是其他位置, 还没有定论. 它也可以形成分裂 (或哑铃状) 自填隙原子. 图 5.6(a) 是金刚石结构晶胞的 1/8, 在 (1/2,1/2,1/2) 处有一个 T 位自填隙原子, 这个原子和 (1/4,1/4,1/4) 处的原子位移到图 5.6(b) 或图 5.6(c) 的哑铃状位置, 形成 ⟨110⟩ 或 ⟨100⟩ 型分裂自填隙原子. 形成 ⟨111⟩ 分裂间隙原子的可能性也有.

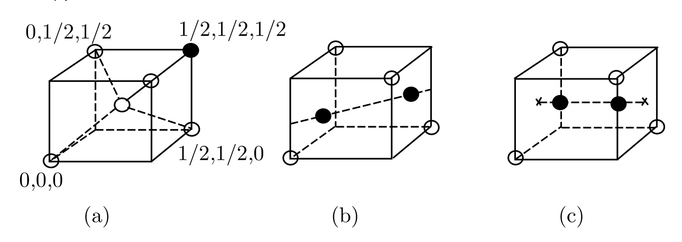


图 5.6 Si 中四面体间隙处 (T 位, 即 1/2, 1/2, 1/2) 的自填隙原子 (a) 和 ⟨110⟩(b)、⟨100⟩(c) 哑铃状自填隙原子

和密堆积金属不同, 硅、锗中填隙杂质原子更多, 除氧、惰性气体外, 锂、钠、钾等均为填隙原子. 贵金属、过渡金属在间隙位置和替代位置上有一个分布. 铜、镍在硅中绝大多数为填隙式, 金、铁在硅中有百分之几的概率形成填隙原子, 它们在扩散中作用很大. 硅、锗中的 III, V 族杂质是替代式原子. 碳在硅中也是替代式原子.

空位和 III, V 族杂质原子间存在 0.2~0.5eV 的结合能, 可以形成空位–杂质原子对、空位–氧原子对中的氧和两个硅原子悬键形成 Si–O 键, 另一对硅原子悬键自行成键, 结果氧从间隙位置位移到靠近空位的替代位置. 空位较多时, 可形成双空位、三空位、四空位、五空位等.

和金属不同, 硅中点缺陷可以有不同的荷电态. 半导体有禁带, 载流子少, 费米能级随掺杂的不同而在禁带中浮动. 硅中 III, V 族杂质原子在禁带中产生靠近导带底、价带顶较远的深能级, 费米能级的浮动使这些点缺陷具有不同的荷电态.

5.2.4 替代杂质原子

替代杂质原子可以在固溶体中引起局域的晶格畸变, 并且在异质结或超晶格生长中产生重要影响. 在半导体材料中这种影响主要由共价半径的差别决定. 表 5.2 和图 5.7 是第 2 至第 6 周期一些元素的 Pauling四面体共价半径, 在同一周期内共价半径随原子序数增大而减小, 总起来看, 共价半径随所处周期的增大而增大. 由于它们的配位数只有 4, 共价原子半径的值一般比配位数为 12 的原子半径小. 由图可知, 由于 In 的共价半径比 Ga 大, $In_xGa_{1-x}As$ 的晶格常数随 In 原子百分比 x 的增大而近似线性地增大 (费伽德定律). 根据晶格常数随组元原子百分比线性增大的规律, 可以得到 $GaAs/Ga_{1-x}In_xAs$ 异质结或超晶格在一定组分下不产生错配位错时的临界厚度 (第六章), 从而对它们的生长条件的选择起指导作用.

离子晶体的点缺陷和元素晶体有所不同. 许多离子晶体的正离子和负离子各占一半, 如 NaCl 等. 但是, 空位可以是负离子空位为主, 此时离子晶体为了保证电中性, 可以俘获电子, 如 NaCl 晶体的 Cl^- 空位上俘获电子形成著名的 “色心”.

许多金属氧化物的组分显著偏离化学比, 由此引起的点缺陷浓度很大. 如 TiO_x 中的 x 可以由 0.69 变到 1.33. 在 TiO 体内正、负离子空位浓度约 0.0015. 但在 $TiO_{1.33}$ 体内氧离子空位浓度达 0.02, 正离子空位浓度达 0.26, 在 $TiO_{0.69}$ 体内正离子空位浓度达 0.04、氧离子空位浓度达 0.34.

表 5.2 Pauling 四面体共价半径(单位：0.1nm)[2]

		Be	1.07	B	0.89	C	0.77	N	0.70	O	0.66
		Mg	1.46	Al	1.26	Si	1.17	P	1.10	S	1.04
Cu	1.35	Zn	1.31	Ga	1.26	Ge	1.22	As	1.18	Se	1.14
Ag	1.53	Cd	1.48	In	1.44	Sn	1.40	Sb	1.36	Te	1.32
Au	1.50	Hg	1.48	Tl	1.47	Pb	1.46	Bi	1.46		

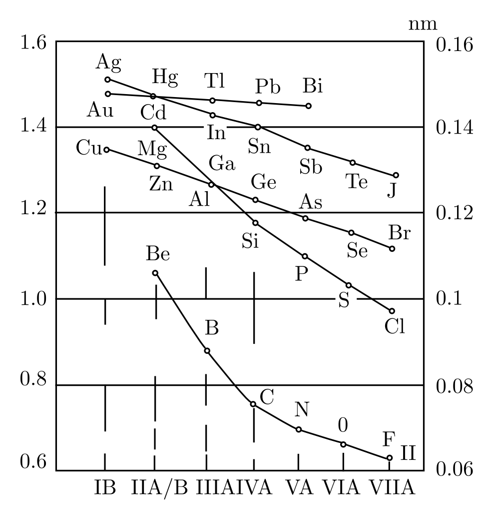


图 5.7　Pauling 四面体共价半径

5.3　表面点缺陷[3]

对金属和元素半导体晶体来说, 表面点缺陷可分为：

表面空位：一般指台面上的空位.

台阶上的空位：相当于台阶上相距一个原子间距的两个扭折.

表面增原子：一般指台面上的同类增原子, 也可以是异类增原子.

台阶增原子：靠在台阶上的增原子.

表面间隙原子：它和体间隙原子类似, 但位于表面层下.

表面合金原子：一般指取代了台面上基体原子的异类原子. 表面合金原子浓度可以和体内合金原子浓度有显著的不同. 图 5.8 是一些表面点缺陷的示意图[2].

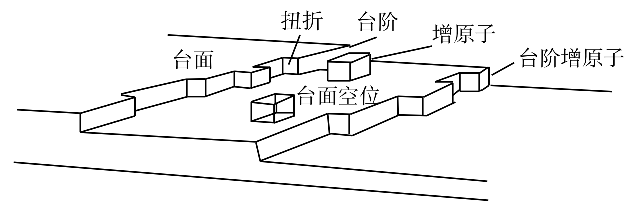


图 5.8　一些表面点缺陷

某些元素的原子尺寸等因素使它们在形成大块固溶体时能量上不利, 它们常富集在表面或界面上, 这就是表面或界面偏析现象. 例如, Sb 在 Ag 表面上富集, P 在 Fe 晶粒间界上富集等. 被称为表面活性剂的 Sb 随 Ag 的不断沉积而不断上浮, 帮

助 Ag 原子二维生长. P 则引起 Fe 的脆性晶界断裂. 这些元素总量很小, 但作用显著. 如果沉积原子 A 和杂质原子 C 的键能大于衬底原子 B 和 A 的键能, 在 C 原子近邻成核的概率将大于 B 原子近邻处成核的概率.

金属表面空位形成能 E_V 可以表示为

$$E_\mathrm{V} = E_\mathrm{T} - E_\mathrm{K} - E_\mathrm{R} \tag{5.1}$$

这里 E_T 是将一个原子从台面移到远处付出的能量, E_K 是把它放到台阶扭折处得到的能量, E_R 是表面空位附近晶体弛豫得到的能量.

增原子形成能 E_A 可以表示为

$$E_\mathrm{A} = E_\mathrm{K} - E'_\mathrm{T} - E'_\mathrm{R} \tag{5.2}$$

这里 E_K 是将一个原子从台阶扭折处移到远处付出的能量, E'_T 是把它放回台面得到的能量, E'_R 是增原子附近晶体弛豫得到的能量.

表面空位和增原子形成能的简单计算方法是利用对势 (如 Lennard-Jones 势等). 对势中的参数仍根据大块晶体的晶格常数、压缩率、升华热等选定, 一般选表面上一定大小的长方体 (包括几千个以上的原子) 用上述对势在电子计算机上算出表面点缺陷形成能.

铜的不同表面上的点缺陷形成能计算值 E_f 见表 5.3. (111) 面上的形成能约为结合能 (80.4 kcal/mol) 的 1/4. 表面点缺陷形成能也可以用量子力学计算. 用紧束缚近似计算的体心立方和面心立方过渡金属的密排表面空位形成能的值也约为结合能的 1/4(体空位形成能约为结合能的 3/8).

表 5.3 铜的表面缺陷形成能 E_f 和迁移能 E_m

缺 陷	表面空位			增原子		
表 面	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
E_f/(kcal/mol)	11.3	11.7	19.3	23.5	13.8	22.8
E_m/(kcal/mol)	3.9	7.0	15.1	5.7	1.4	~ 0.6
$E_\mathrm{f} + E_\mathrm{m}$/(kcal/mol)	15.2	18.7	34.4	29.2	15.2	~ 23.4

点缺陷迁移时, 从势能谷经过势能鞍点 (势垒) 到达下一个势能谷. 计算时不仅要考虑点缺陷在势能谷时周围晶体的弛豫, 还要考虑点缺陷在鞍点时周围晶体的弛豫. 势能鞍点和势能谷之差就是迁移能 E_m. 表 5.3 列出了铜的表面缺陷迁移能的计算值, 它们也是利用对势计算出来的. (110) 面表面原子排成沟槽, 迁移能是沿沟方向的计算值.

由对势确定每个原子的势能函数后, 可以根据爱因斯坦晶格振动模型计算出势能谷中各个原子的三个正则振动频率. 表面点缺陷周围原子的振动频率和理想表面原子的振动频率不同, 由此引起热振动熵的改变. 利用统计物理中热振动熵和各个

频率之间的关系, 考虑到常温以上声子能量普遍小于 kT, 将对势模型得出的各个频率代入, 即可计算出表面点缺陷形成熵的计算值 S_f(表 5.4).

表 5.4 铜的表面点缺陷形成熵 S_f 和迁移熵 S_m

缺 陷	表面空位			增原子		
表 面	(100)	(111)	(110)	(100)	(111)	(110)
S_f/k	2.82	1.04	0.58	1.46	2.45	0.90
S_m/k	0.095	0.056	0.19	0.28	−0.24	1.15
$D_0/(\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$	0.0338	0.0151	0.0025	0.00928	0.00249	0.00617

点缺陷处在势能鞍点时周围原子的振动频率和点缺陷处在平衡位置时周围原子的振动频率不同, 两种状态下计算得到的熵的差别就是表面点缺陷迁移熵. 表 5.4 也包括了铜的表面点缺陷迁移熵 S_m, 表中的 k 是玻尔兹曼常量.

除了 (110) 上增原子迁移熵较大以外, 其他点缺陷迁移熵比形成熵显著地小, 这说明点缺陷在鞍点引起的振动频率的改变和点缺陷在平衡位置引起的振动频率的改变相差较小, 而点缺陷的出现引起的频率的改变 (相对理想表面) 要显著得多.

表面点缺陷浓度 n 由下式表示：

$$n = \exp(-F_\mathrm{f}/kT) = \exp(S_\mathrm{f}/k - E_\mathrm{f}/kT) \tag{5.3}$$

式中的 F_f 是点缺陷形成时引起的自由能改变. 由表 5.4 可见 S_f/k 的数量级为 1, 因此上式中熵改变项的值约为 10, 并与温度 T 无关. 由表 5.3 的表面空位形成能可计算出表面空位和体空位浓度 (铜的体空位形成能约为 23kcal/mol) 的比值 (忽略熵改变项的差别), 当 T=1000K 时, (100)、(110)、(111) 的表面空位浓度分别是体空位浓度的 347、284 和 6.4 倍. 从表中增原子形成能的数值可以看出较高温度下 (110) 上的增原子浓度比 (111)、(100) 面要大得多.

从表 5.3 的点缺陷形成能的数据可以看到密排的 (111) 面上增原子的浓度比表面空位低, (100) 面上增原子的浓度比表面空位低许多倍, (110) 面上的增原子和表面空位浓度均较高, 但增原子浓度比表面空位浓度低.

表 5.4 中还包括了铜的扩散率 $D_0 = a^2\nu_0\exp[(S_\mathrm{f} + S_\mathrm{m})/k]$ 的值, 式中 ν_0 是点缺陷振动频率, a 是一次扩散的距离, 它在一般情况下是相邻平衡位置间的距离. 不同表面上此值只相差几倍. 因此, 表面的原子扩散过程的难易主要由点缺陷形成能和迁移能决定.

表面点缺陷可以消失, 如增原子和表面空位复合, 表面空位下的原子上升, 即表面空位变成体空位等. 原则上增原子也可降低到表面以下, 由于此时需要增加的能量比较大, 一般不容易发生.

半导体具有敞形结构对表面点缺陷和它们的迁移也有影响. 如在金刚石结构 (001) 表面上增原子可以在图 5.3(c) 上相邻的垂直方向坐标为 7, 6, 7 位置之间迁

移, 即在 T 间隙和 H 间隙之间迁移. 在 (110) 表面上也有类似情形, 见图 5.4(b). 当然, 此时表面上的 T 间隙和 H 间隙已经转化为 T 凹陷和 H 凹陷. 在 (111) 表面上增原子可以在图 5.4(a) 和 (b) 的 T 和 H 之间迁移.

一些离子晶体表面的正离子和负离子各一半, 如以 NaCl(001) 面为例, 正、负离子各占一半. 但是, 表面空位可以是负离子空位为主. 离子晶体表面缺陷可以是 Schottky 缺陷 (只有表面空位), 也可以是 Frenkel 缺陷 (表面空位和表面间隙原子同时存在). 在离子价数相同、配位情况类似条件下, 当正、负离子半径相近时, Schottky 缺陷为主. 当正离子比负离子小得多 (如卤化银) 时, Frenkel 缺陷为主, 正离子处于表面间隙位置.

表面杂质离子会引起表面晶格畸变, 但畸变能常常比体内杂质离子引起的小, 因此表面杂质离子浓度比体内浓度大. 当杂质离子价数和基体离子价数不同, 为保持电中性, 将引起基体表面相应的离子空位. 表面杂质原子的引入, 使离子晶体的离子电导率发生显著的变化.

非化学比离子晶体表面也可以有间隙正离子, 负离子半径一般较大, 不易形成间隙负离子. 实际上表面间隙正离子引起的畸变能甚大, 经过结构弛豫, 它们常常上升到表面台面上, 形成增原子. 非化学比引起的表面缺陷对表面的吸附和催化性质有很大的影响.

除上述典型的表面点缺陷外, 体内位错在表面露头, 使表面出现半原子列 (刃位错) 或螺旋台阶 (螺位错). 位错组成的晶粒间界在表面处会引起延伸成线状的表面缺陷. 位错芯部畸变严重, 它常常成为杂质原子富集的场所. 位错在表面的露头也会成为表面杂质原子富集的场所. 类似地位错露头处的原子容易被浸蚀, 形成沿位错线延伸的凹坑, 即所谓的位错浸蚀坑, 凹坑常常是由低密勒指数表面组成的规则锥体, 如 (111) 面上的四面体锥体凹坑.

5.4　位错和层错

5.4.1　面心立方金属中的位错和层错[3−5]

面心立方金属中的全位错的伯格斯矢量是 $\langle 110\rangle/2$, 它表示位错在滑移面上扫过一定面积后, 扫过的面积上下两部分晶体相对位移了 $\langle 110\rangle/2$. 由于这一矢量是面心立方点阵的平移对称矢量, 两部分晶体位移后恢复成完整的晶体. 这是全位错滑移的特点.

位错有两种基本类型: 螺型位错和刃型位错. 图 5.9(a) 是刃型位错的示意图, 其伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 和垂直纸面的位错线垂直, 图中左侧简单立方晶体的上层原子相对下层原子滑移了 $\boldsymbol{b}$. 图 5.9(b) 是螺型位错的示意图, 其伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 和位错线平

行, 图中左侧简单立方晶体的上半部分相对下部滑移了 $\boldsymbol{b}$. 由图可见, 刃型位错相当于在某一滑移面的上方插进一层原子面或下方抽去一层原子面, 因此点缺陷聚集成盘后可以形成刃型位错. 一般位错是由两种基本位错组成的混合型位错, 位错线的形状是一曲线, 在曲线的不同部分分别是螺型位错 (曲线的局部和 $\boldsymbol{b}$ 平行) 和刃型位错 (曲线的局部和 $\boldsymbol{b}$ 垂直).

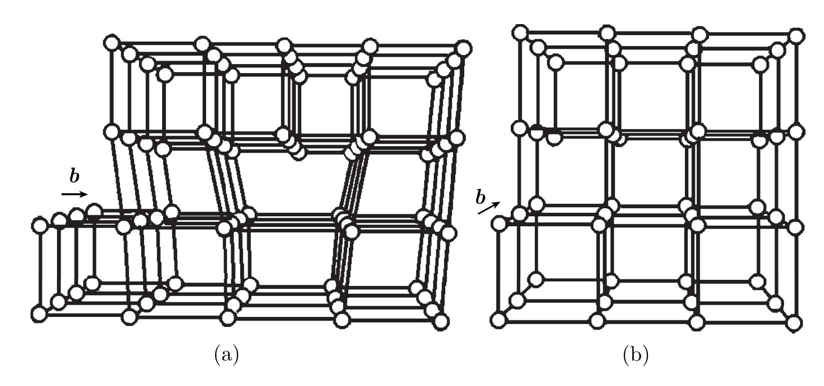


图 5.9 刃型位错 (a) 和螺型位错 (b)

根据连续介质弹性理论, 单位长度螺型位错线的能量可以表示为

$$W = (\mu b^2/4\pi)[\ln(r/r_0) - 1] \tag{5.4}$$

这里的 μ 是切变弹性模量 (一般为 $4\times10^{11}\text{dyn/cm}^2$)①, r 是位错应力场的范围 (一般取为 10^{-4}cm), r_0 是位错芯部的半径 (即弹性理论适用的下限, 它趋于零时将使能量趋于无穷大, 一般令它等于 b, 一般为 $2.5\times10^{-8}\text{cm}$), 计算的结果是螺型位错线的能量约为 4eV/原子面. 刃型位错的能量大约是螺型位错的能量的 $1/(1-\nu)$ 倍, 这里的 ν 是泊松比, 它一般为 0.3, 因此刃型位错的能量大约是螺型位错的 1.4 倍. 由于位错线能量和伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 的平方成正比 (见上式), 全位错将分解为两个部分位错. 分解后两个部分位错的伯格斯矢量之和 $\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2$ 等于全位错的伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$, 即

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 \tag{5.5}$$

这是位错的一个基本性质, 即位错线的伯格斯矢量守恒, 它相当于导线中的电流守恒.

部分位错的伯格斯矢量小于 $\langle 110\rangle/2$, 有些部分位错可以在 (111) 滑移面上滑动, 滑动后滑移面积上下两部分晶体的相对位移小于最小的平移对称矢量, 此时晶体不能恢复为完整晶体, 例如下面将要介绍的 Shockley 部分位错在 (111) 滑动后留下层错.

①$1\text{dyn}= 10^{-5}\text{N}$

面心立方金属中的层错是 (111) 密排面 ABCABC 堆垛次序出错引起的面缺陷, 层错分为内禀层错和外禀层错两种, 前者的堆垛次序是 BCABABC, 相当于抽出了一层 (111) 原子面 (如这里抽出了第二个 C 层). 后者的堆垛次序是 BCABCBABC, 相当于插入了一层 (111) 原子面 (如这里插入了第三个 B 层). 图 5.10 是从 $[0\bar{1}1]$ 方向观察的内禀层错和外禀层错的结构示意图, 其中的 A、B、C 表示水平的 (111) 面、实线圆和虚线圆是前后两个平行纸面的 $(0\bar{1}1)$ 面上的原子. 从图 5.10(a) 可见, 在内禀层错的上下, 原子均排成斜行, 而在内禀层错处出现只延续一格的转折. 从图 5.10(b) 可见, 在外禀层错上下, 原子也均排成斜行, 但外禀层错处出现延续两格的转折.

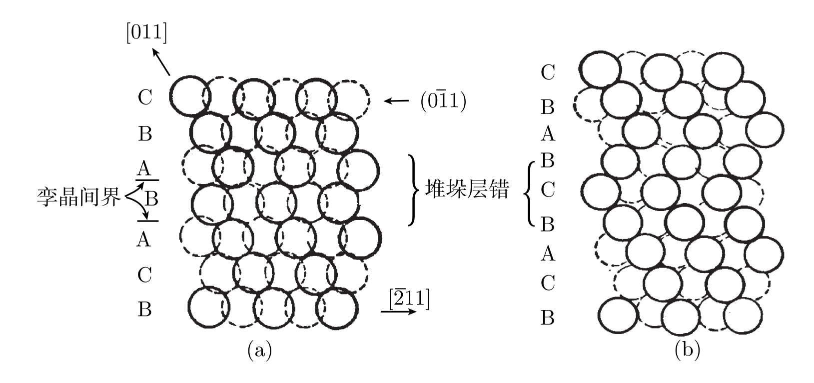


图 5.10　从 $[0\bar{1}1]$ 方向观察的内禀层错 (a) 和外禀层错 (b) 的结构示意图

内禀层错的实际形成过程可以是空位在密排面上聚集成空位盘加上空位盘两侧原子面相对位移 (塌陷). 此时空位盘周界处形成的刃型位错圈的伯格斯矢量是 $\langle 111\rangle/3$, 因为上述相对位移 (一层密排面的厚度) 等于面心立方晶胞体对角线的 1/3. 外禀层错的实际形成过程可以是间隙原子在密排面上聚集成间隙原子盘使两侧原子面相对位移 (被挤开 $\langle 111\rangle/3$). 此时间隙原子盘周界处也形成刃型位错圈. 这两种位错在文献中被称为 Frank 位错, 其伯格斯矢量一正一负.

层错的形成也可以通过相邻两层 (111) 原子面之间的相对滑移, 例如 ABCAB-CABC 中的第二个 A 面可以相对 C 面滑移 $\langle 112\rangle/6$ 而到达 B 位置, 相应地此 A 面以上的原来的 BCABC 面到达 CABCA 位置, 形成 ABCBCABCA 结构, 其中包含有第二个 B 面处的内禀层错. 类似地通过适当的 $\langle 112\rangle/6$ 滑移可以得到外禀层错.

图 5.11 中一部分全位错已经分解为两个部分位错夹一片层错, 即转化为扩展位错. 如前所述, 位错线能量和伯格斯矢量的平方成正比. 如果全位错分解为两个可以滑移的部分位错 (Shockley 位错), 如 $[1\bar{1}0]/2$ 分解为 $[1\bar{2}1]/6+[2\bar{1}\bar{1}]/6$(三个矢量都在 (111) 面内), 则全位错的能量和 $(1+1)/4=1/2$ 成正比, 后两个部分位错的能

量和2×(4+1+1)/36=1/3 成正比, 可见两个 Shockley 部分位错的能量低于一个全位错的能量, 因此分解是有利的. 分解后两个部分位错之间产生的层错需要一定的能量, 这个能量和层错的宽度成正比, 所以层错的宽度是有限的. 一般金属中扩展位错的宽度是 1~10nm 量级, 半导体硅和锗中扩展位错的宽度是 1nm 量级. 注意图 5.11 中层错两侧的 Shockley 位错已经用下面的 Thompson 四面体符号表示, 其中全位错的伯格斯矢量 $\boldsymbol{AB} = [1\bar{1}0]/2$, Shockley 位错的伯格斯矢量 $\boldsymbol{A\delta} = [1\bar{2}1]/6$, $\boldsymbol{\delta B} = [2\bar{1}\bar{1}]/6$.

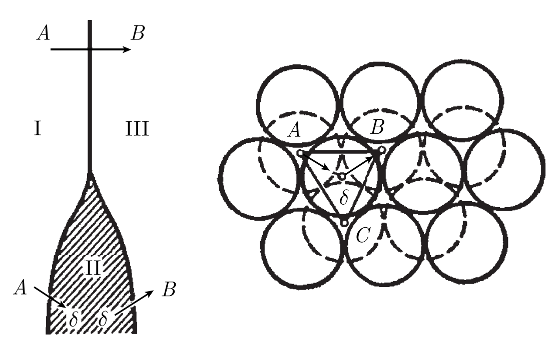


图 5.11 面心立方金属中的扩展位错 (II 区), 对应的矢量在右侧图中绘出, I、III 区为完整晶体

全位错、Frank 位错和 Shockley 位错的伯格斯矢量可以用 Thompson 四面体中的各个矢量表示(图 5.12, 包括立体透视图和四面体展开后的平面图). 图 5.12 中四面体在面心晶胞中的位置见中间的图, A, B, C, D 是四面体的顶点, ABC, BCD, CDA, DAB 表示四个 $\{111\}$(大括号表示几种不同取向的对称的面) 滑移面, 这四个三角形面的中点分别以 δ, α, β, γ 表示, 并分别和顶点 D, A, B, C 对应. 两个英文大写字母组成的矢量, 如 $\boldsymbol{AB}$ 等, 表示全位错的伯格斯矢量, 即 $\langle 110\rangle/2$. 希文字母和英文字母组成的一组处于滑移面内的矢量, 如 $\boldsymbol{A\delta}$, $\boldsymbol{\delta B}$ 等, 表示 Shockley 部分位错的伯格斯矢量, 即 $\langle 112\rangle/6$. 希文字母和英文字母组成的另一组和滑移面垂直的矢量, 如 $\boldsymbol{A\alpha}$, $\boldsymbol{B\beta}$ 等, 表示 Frank 部分位错的伯格斯矢量, 即 $\langle 111\rangle/3$. 利用这些矢量之间的关系可以方便地研究位错的分解和合成(或反应). 把 DAB, DBC, DCA 面打开铺在 ABC 面内, 就得到右侧的展开图. 20 世纪 60 年代利用透射电子显微术研究金属中的位错和层错达到了一个高潮, 在此研究高潮中 Hirsch 学派编著的《薄晶体电子显微学》也成为此领域的一本经典性著作[6]. 后来此书的 5 位作者均成为英国皇家学会会员 (FRS).

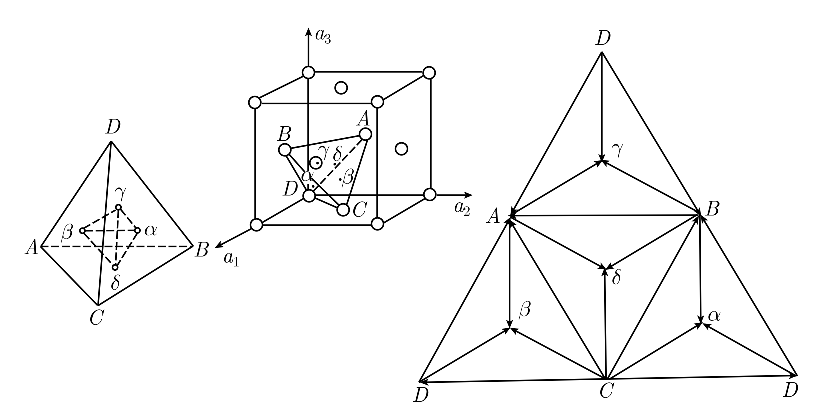


图 5.12　Thompson 四面体及其展开图

5.4.2　金刚石结构中的位错和层错[4,5]

金刚石结构属于面心立方点阵, 其中的全位错的伯格斯矢量也是 ⟨110⟩/2. 金刚石结构由 (111) 原子面按 AaBbCcAaBbCc 次序堆垛而成, 其中 Aa 面间、Bb 面间、Cc 面间的距离是 [111]/4(单位是晶格常数), aB 面间、bC 面间、cA 面间的距离是 [111]/12. 因此位错有两种滑移面. 如图 5.13 所示, 位错在相距远的面间滑移时定为 I 型 (拖曳型 shuffle set) 滑移, 位错在相距近的面间滑移时定为 II 型 (滑移型 glide set) 滑移.

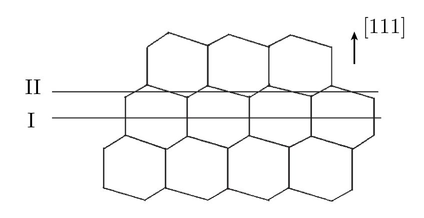


图 5.13　金刚石结构中位错的两种滑移类型 (I 和 II), 沿 $[1\bar{1}0]$ 方向观察

金刚石结构中的位错和层错与面心立方金属中的位错和层错类似, 例如位错可以是伯格斯矢量为 ⟨110⟩/2 的全位错和伯格斯矢量为 ⟨112⟩/6 的部分位错, 层错也可以是内禀层错和外禀层错, 全位错也可以分解为扩展位错. 图 5.14 是在从 $[1\bar{1}0]$ 方向观察的金刚石中内禀层错和外禀层错的结构, 其中的 aAbBcC 等表示水平的 (111) 面. 在内禀层错的上下, 六边形均排成斜行, 而在内禀层错处出现仅延续一格的转折. 在外禀层错上下, 六边形也均排成斜行, 但外禀层错处出现延续两格的转折.

金刚石结构中的位错也可以是螺型位错、刃型位错和混合位错. 如上所述, 螺型位错的伯格斯矢量和位错线平行, 刃型位错的伯格斯矢量和位错线垂直, 混合位错的伯格斯矢量和位错线的夹角不等于直角. 金刚石结构中的位错受到晶体各向

异性的严重影响, 全位错经常沿各个 $\langle 110\rangle$ 方向排列, 因此, 除了螺型全位错外, 经常会遇到 60° 位错 (例如, 全位错的伯格斯矢量沿 $[\bar{1}10]$ 方向, 和滑移面内 $[\bar{1}01]$ 方向的位错线形成 60° 角), 图 5.15 是螺型位错 (a) 和 60° 位错 (b) 的透视示意图, 它们都在 I 型面上滑移, 图中矢量 $\boldsymbol{a}$ 是位错线的方向, 矢量 $\boldsymbol{b}$ 是位错的伯格斯矢量. 从图中还可见, 相距 $\langle 111\rangle/4$ 或 $\langle 111\rangle/12$ 的两个 (111) 面上的原子可形成许多扭曲的 "椅子", 如 7、8、9、10、11、12 号原子, 8、9、10、15、16、17 号原子等. 在 60° 位错线上还用短线标出了悬键.

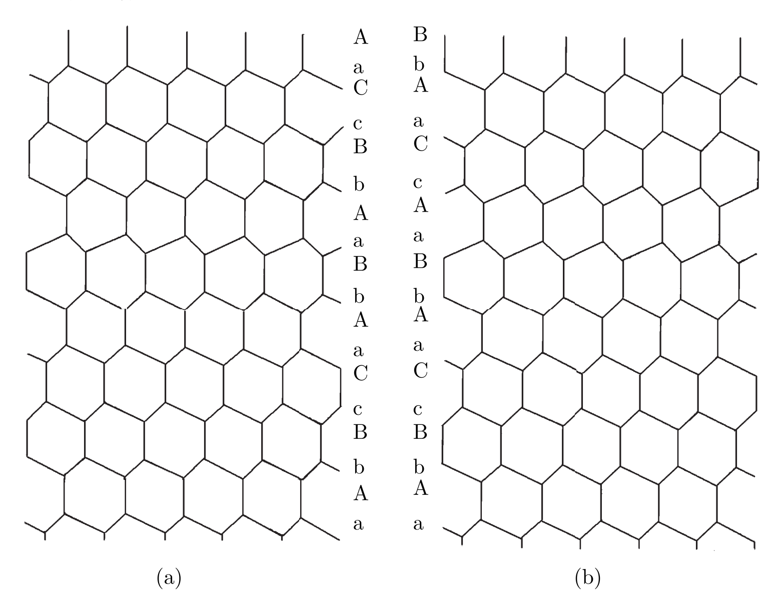


图 5.14　金刚石结构中的内禀层错 (a) 和外禀层错 (b)

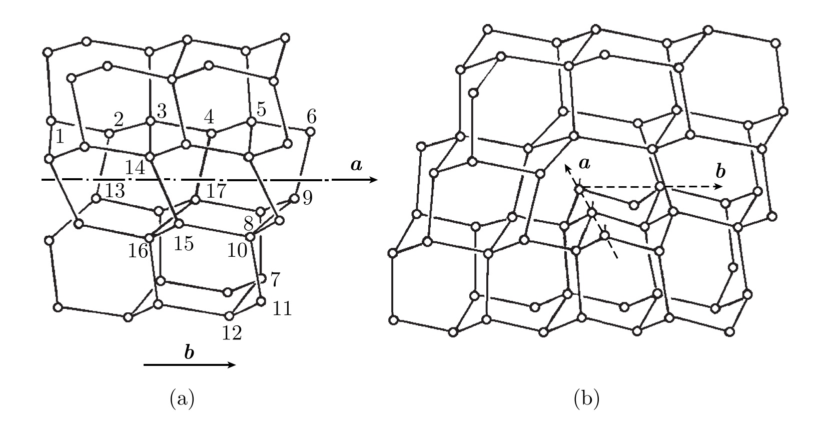


图 5.15　金刚石结构中的螺型位错 (a) 和 60° 位错 (b)

金刚石结构中全位错分解为扩展位错的情形比较复杂. 我们以 I 型 (shuffle set) 滑移为例进行说明, 图 5.16(a) 是在 I 型面 (位于相距 ⟨111⟩/4 的两个原子面之间) 上滑移形成的全位错, 但位错要在同一面上分解为扩展位错时, 原来的 AaBbCcAaBbCc 会形成 AaBbCcAcAaBb(此时滑移发生在第二个 Aa 之间), 由于 Aa 原子之间的垂直距离已经是标准的键长, 新形成的相邻的 A 和 c 面上原子之间的键长比垂直距离 Aa 显著增长, 这在能量上是很不利的 (共价键键长变化引起的能量增大比键角变化显著得多), 即这样会使层错能显著增大. 为了减小层错能, 全位错的分解可以在图 5.16(a) 中的 1 面 (相距 ⟨111⟩/12 的两个原子面之间) 上进行, 形成内禀层错, 如图 5.16(b) 所示, 或在图 5.16(a)2 和 1 面上同时进行, 形成外禀层错, 如图 5.16(c)

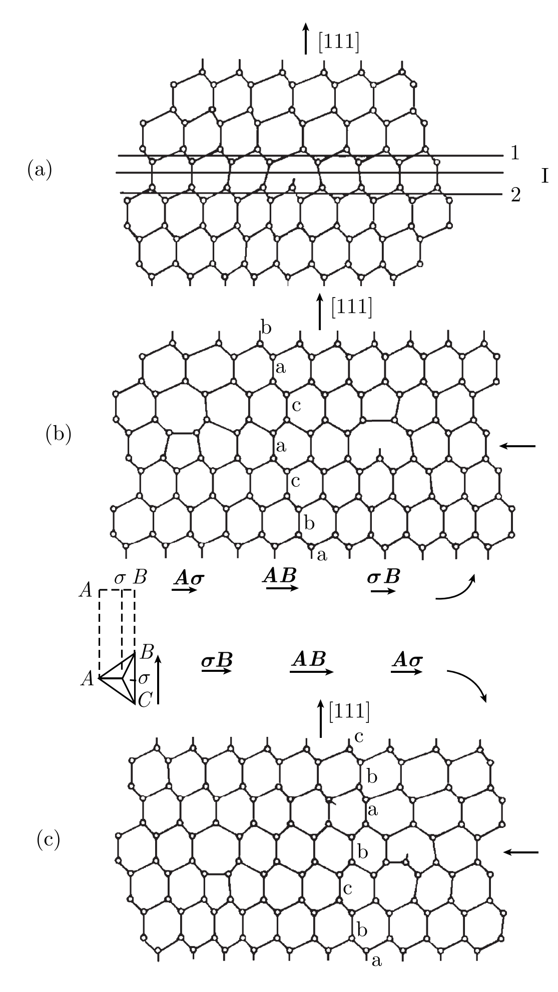


图 5.16　I 型面上的全位错 (a), 在面 1 上分解为扩展位错 (b), 在相邻的面 2 和面 1 同时分解为扩展位错 (c)

所示. 图中的 a, b, c分别表示 Aa, Bb, Cc 双原子面, $\boldsymbol{AB}, \boldsymbol{BC}, \boldsymbol{CA}$ 等表示全位错的伯格斯矢量, 即 $\langle 110\rangle/2$. $\boldsymbol{A\sigma}$, $\boldsymbol{\sigma B}$ 等表示部分位错的伯格斯矢量, 即 $\langle 112\rangle/6$. 图中的含 σ 的三角形 ABC 表示以上各个伯格斯矢量之间的关系. 内禀层错两侧的部分位错的伯格斯矢量是 $\boldsymbol{A\sigma}$ 和 $\boldsymbol{\sigma B}$, 而外禀层错两侧的部分位错的伯格斯矢量是 $\boldsymbol{\sigma B}$ 和 $\boldsymbol{A\sigma}$, 和前者的次序相反. 从图还可以看到位错芯部 (水平箭头延伸方向上) 会出现悬键和七原子环、五原子环. 因此位错对半导体的电学和光学性质有重要的影响.

II 型滑移 (图 5.13)形成的全位错可以类似地分解为扩展位错, 由于相对滑移发生在 a 和 B 面之间, b 和 C 面之间, 或 c 和 A 面之间, 全位错的分解可以在同一面上进行并形成内禀层错. 这时可以避免上述复杂情形的发生. 进一步的分析得出, I 型滑移时扩展位错要带着一列间隙原子或空位一起走, 因此它的运动被称为拖曳, 而带内禀层错的 II 型扩展位错可以不需要带着一列间隙原子或空位一起走, 因此它的运动被简单地称为滑移.

5.4.3 闪锌矿结构中的位错和层错

闪锌矿 (ZnS) 结构也属于面心立方点阵, 其中的位错的伯格斯矢量也是 $\langle 110\rangle/2$. 许多化合物半导体 (包括重要的 IIIV 族半导体 GaAs 等)都具有这种结构. 闪锌矿结构由六角排列的 (111) 原子面按 AaBbCcAaBbCc 次序堆垛而成, 其中 A、B、C 面表示 Zn 原子面, a、b、c 面表示 S 原子面 (图 5.17). 图中黑点表示 Zn, 白点表示 S, 由侧视图可见上表面和下表面原子不同, 因此这两个表面的化学性质不同. 因为闪锌矿的化学键不是完全的共价键, 它还带有一定的离子键成分, 从而使 Zn 表面和 S 表面的极性不同. 两种表面可以通过适当的化学浸蚀显示出来. 但是, 闪锌矿中相应 (111) 面间距离和金刚石结构类似, 如 A 和 a 面之间的距离是 a 和 B 面之间距离的 3 倍. 在俯视图中用圆点的由大到小表示离表面由近到远, 图中的黑点表示表面 B 位置上的 Zn 原子 (见图中下方的侧视图), 白点表示第二层a 位置上的 S 原子, 第三层 Zn 原子 A 位置和 a 位置重合, 小黑点表示第五层 C 位置上的 Zn 原子 (第四层 c 位置上的 S 和第五层 C 位置重合).

在闪锌矿中, 60° 全位错在相距远的面间进行 I 型滑移时, 可以产生两种悬键. Zn 原子悬键和 S 原子悬键, 如图 5.18 所示, 两种位错的符号不同, 左边的位错相当于从上面往下插入 ZnS 半原子面, 右边的位错相当于从下面往上插入 ZnS 半原子面, 因此位错芯部带有悬键的原子不同. 两种位错也可以通过适当的化学浸蚀显示出来. 在闪锌矿中, 全位错也可以分解为扩展位错, 其中可以包含内禀层错或外禀层错.

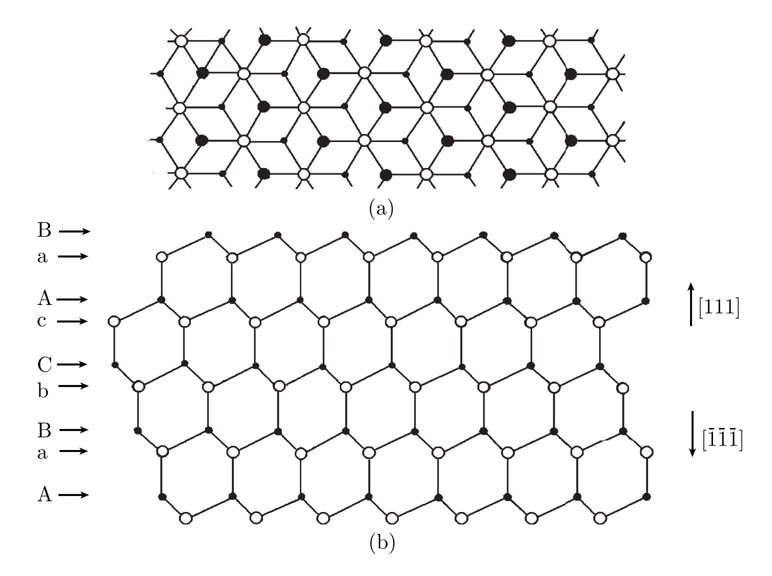


图 5.17　立方闪锌矿的结构俯视图 (a) 和侧视图 (b)

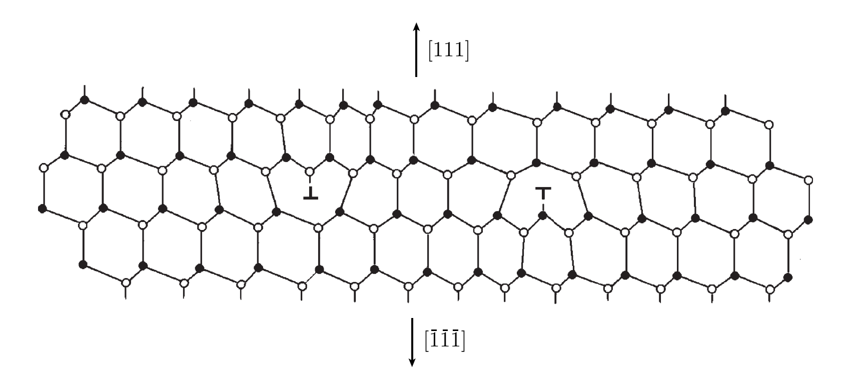


图 5.18　带有不同原子悬键的两种 60° 位错

5.4.4　纤锌矿结构中的位错和层错

纤锌矿 (ZnS) 结构属于密排六角点阵. 一些化合物半导体 (包括重要的 III-V 族化合物 GaN 等) 具有这种结构. 纤锌矿结构由六角排列的原子面按 AaBbAaBb 次序堆垛而成, 其中 A、B 面表示 Zn 原子面, a、b 面表示 S 原子面 [图 5.19(a)]. 侧视图 5.19(b) 中黑点表示 Zn(或 Ga), 白点表示 S(或 N), 由侧视图可见, 上表面和下表面的极性不同. 但是, 六角排列面间距离和金刚石结构的 (111) 原子面间距类似, 如 A 和 a 面之间的距离是 a 和 B 面之间距离的 3 倍. 这主要是由于纤锌矿中的共价键仍然保持了正四面体结构. 图中也给出了 I 型滑移和 II 型滑移的位置. 图中还用了六角点阵经常使用的四个密勒指数的晶体学取向. 在俯视图中, $\boldsymbol{AB}$、$\boldsymbol{AC}$、$\boldsymbol{AD}$

等是全位错的伯格斯矢量, $\boldsymbol{A\sigma}$ 和 $\boldsymbol{\sigma B}$ 是 Shockley 部分位错的伯格斯矢量. 在侧视图中表示出了全位错伯格斯矢量 $\boldsymbol{AB}$ 和 Shockley 位错伯格斯矢量 $\boldsymbol{A\sigma}$ 和 $\boldsymbol{\sigma B}$ 的投影.

纤锌矿结构的六角排列的 (0001) 原子面按 Shockley 位错的伯格斯矢量滑移后将从 AaBbAaBbAaBbAaBb 堆垛转化为 AaBbAaBbCcAaCcAa 堆垛 (第三层 A 开始滑移到 C, 它上面的 B 滑移到 A, 等等), 其中包含两组金刚石堆垛 AaBbCcAa(即 AaBbCc 和 BbCcAa), 它常被称为双层错. 在层错上面和下面的堆垛 AaBbAaBb 和 CcAaCcAa 都是密排六角结构. 纤锌矿结构的另一种包含单层错的堆垛次序是 AaBbAaBbCcBbCcBb, 其中只有一组金刚石堆垛 AaBbCc, 这种层错不能由滑移产生, 因为 Bb 面在上下两部分晶体中都有, 它只能在晶体生长过程中形成. 纤锌矿结构的位错也可以分解为扩展位错.

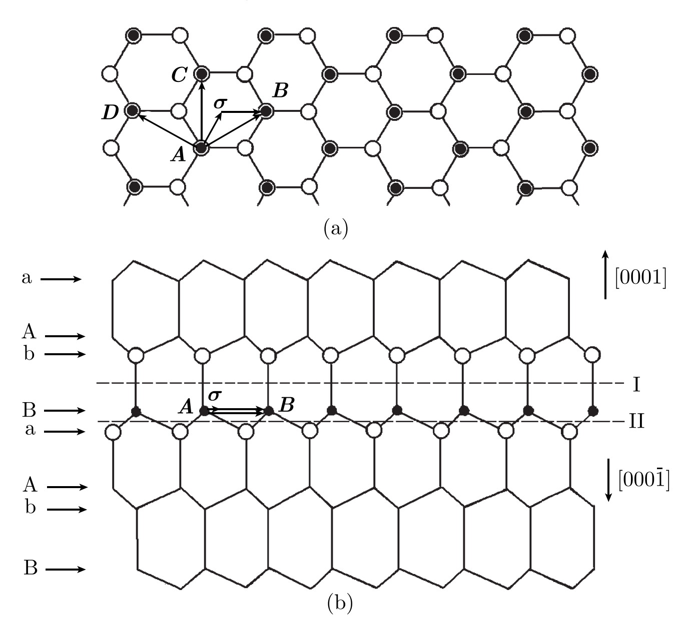


图 5.19 六角纤锌矿结构的俯视图 (a) 和侧视图 (b)

5.5 孪晶界和其他面缺陷

面心立方金属 (111) 原子面的堆垛次序是 ABCABC, 以 (111) 为界面的孪晶中的堆垛次序是 ABCABCBACBA, 这是以中心的 C 面为对称面的两个面心立方晶体的结合, 形成所谓的孪晶 (孪生的晶体). 这样的堆垛从最近邻看仍保持着每一原子有 12 个最近邻与它成键, 并且键长不变, 但从相隔一个原子层的 (111) 面, 如

BCB 堆垛的两个 B 面之间的次近邻、第三近邻看, 出现了不符合面心立方金属堆垛的次近邻、第三近邻, 它实际上是面心立方金属中夹进的三层六角密堆金属, 如果晶体结合能完全由最近邻键能决定, 孪晶界面的出现不会引起能量的增加. 但是实际上次近邻等较远的键能也有一定的贡献, 次近邻等较远的键的变化会引起附加的能量, 这种附加能量很小, 因此孪晶界面能是各种界面能中最小的一种, 如 Cu 的孪晶界面能只有 25erg/cm^2, 一般面心立方金属孪晶界面能为 10∼100erg/cm^2. 体心立方的 Fe 的孪晶界面能高一些 (187erg/cm^2).

孪晶界面能比堆垛层错能更小一些, 因为堆垛层错实际上可以近似看成相邻的两个孪晶界面. 面心立方金属沿 (111) 滑移, ABCABC 在 CA 之间滑移后使 C 后面的 ABC 滑移到 BCA 成为 ABCBCA, 其中含有不符合面心立方堆垛次序的 BCBC 四层, 它可以近似看成 BCB、CBC 两个孪晶界, 使堆垛层错能高于孪晶界面能. 不同金属的堆垛层错能相差较大, 如 Ag、Au、Cu、Al、Ni 的堆垛层错能分别为 20、45、75、135、240erg/cm^2. 合金的堆垛层错能可以进一步降低, 如黄铜 (Cu-Zn 合金) 中含 Zn10%时层错能从 75erg/cm^2 降到 35erg/cm^2, 面心立方的不锈钢 (奥氏体) 的堆垛层错能也相当低. 概括起来, 这些金属和合金的堆垛层错能为 20∼200erg/cm^2, 比面心立方金属孪晶界面能约大 1 倍.

在一般固体物理和材料物理教科书中介绍的两种小角晶界 (倾斜晶界和扭转晶界) 分别由周期地竖直排列的刃型位错和两组周期排列的交叉的螺型位错组成. 一般金属的小角晶界能由位错芯部能量 (键能有明显增大) 和位错引起的应变能组成, 但由于位错排列规则, 应变范围已大大缩小至晶界的近旁, 因此小角晶界能不大.

倾斜晶界两侧晶体之间的倾角 θ 和刃型位错竖直间距 h 的关系为 $\theta = b/h$, 这里 b 是伯格斯矢量长度, 即刃型位错多余半原子面的厚度. 由位错理论可计算得小角倾斜晶界能.

大角晶界两侧晶体没有共格关系, 在相互取向关系满足一定条件时, 晶界上一小部分原子和两侧晶体有共格关系 (处于所谓的重位点阵位置上), 但大部分原子不共格, 使原子间键能增大, 甚至由于近邻数减少形成悬键. 大角晶界能一般为表面能的 1/3, 如 Cu 的表面能为 1650erg/cm^2, Cu 的大角晶界能为 600erg/cm^2. 晶粒间界常常是杂质原子富集的场所. 晶粒间界在表面的显露也会形成杂质原子富集的场所. 类似地晶粒间界上的原子容易被浸蚀, 形成沿晶界延伸的凹沟. 实际上不被浸蚀的晶界在界面张力平衡条件的作用下也会通过热扩散形成凹沟. 人们常常制备晶界的纵剖面, 通过测量凹沟处晶粒界面和表面的角度来定出表面张力和晶粒间界张力之间的比值.

以上各种界面是同一组分、同一结构的相结合在一起形成的界面. 两种不同组分和 (或) 不同结构的相结合在一起时会形成相界面. 相界面可以分为共格相界面、

部分共格相界面和非共格相界面三种.

共格相界面两侧的晶体具有完全确定的位向关系, 一侧的原子面和另一侧的原子面可以取向不同或有扭折, 但可以逐一对应和过渡, 具体的例子有 Co 的面心立方结构和六角密堆结构之间的界面、GaAs 和 InGaAs 之间的界面等. Al 中固溶少量 Cu 原子后形成的富 Cu 的一、二原子层厚的 GP 区和基体之间也可以认为形成了共格相界面.

部分共格界面的典型例子是 GaAs(001) 上生长的较厚的 InGaAs 层, 界面两侧晶粒取向虽有确定的取向关系, 但界面两侧的原子面已无逐一对应和过渡的关系. 此时界面上出现一系列刃型错配位错, 那些多余的半原子面一直插到界面处.

非共格相界面两侧的晶体没有一定的取向关系, 界面上一般也没有较多原子处于重位点阵位置上. 界面原子的排列一般比大角晶粒间界更混乱, 因此非共格相界面能也比晶粒间界能更高.

共格相界面两侧晶体中存在应变能, 这种应变能随相的厚度的增加而增大, 为松弛过大的应变能, 共格相界面会自然地转化为部分共格相界面, 即在界面上自发地形成错配位错. 在单晶衬底上外延生长薄膜时, 衬底中的位错等会延伸到薄膜中, 形成所谓的穿过位错. 在有错配度的薄膜生长过程中这些穿过位错可以引起界面上的错配位错的形成. 衬底中的其他缺陷在界面上的出现也会在薄膜中引起缺陷, 这些内容将在下一章中介绍.

参 考 文 献

[1] 冯端, 等. 金属物理学. 第一卷, 第六章, 第七章. 北京：科学出版社, 1987.

[2] Vainshtein B K. Modern Crystallography. Vol. 2, 3rd. ed. Berlin: Spring-Verlag, 2000. B. K. 伐因斯坦, 著. 现代晶体学. 第二卷扩展第三版. 吴自勤, 高琛, 译. 合肥：中国科学技术大学出版社, 2011.

[3] 吴自勤. 物理, 1982, 11: 51; 1985, 14: 309.

[4] 杨顺华. 晶体位错理论基础. 第一卷, 第一章. 北京：科学出版社, 1988.

[5] Amelinckx S. In: Dislocation in Solids. Vol. 2, ed. F. R. S. Nabarro. Amsterdam: North-Holland, 1979. 67.

[6] P. 赫什, 等, 著. 薄晶体电子显微学. 第七章. 刘安生, 等, 译. 北京：科学出版社, 1983.

第六章　外延薄膜中缺陷的形成过程

异质半导体膜外延生长时由于两种材料晶格常数不同引起的应变称为错配应变. 温度变化后由两种材料热膨胀系数不同引起的应变称为热应变. 它们不仅对生长模式 (二维层状生长、三维岛状生长等) 有很大的影响, 还会在界面上引起错配位错. 从衬底延伸到薄膜中的穿过位错等晶体缺陷也会在薄膜中引起新的晶体缺陷. 过多的晶体缺陷使薄膜, 特别是半导体薄膜的性能显著降低, 因此需要了解这些缺陷形成的过程, 以便改进工艺、减少缺陷.

6.1　晶格常数和热膨胀系数对缺陷形成的影响

图 6.1 给出 13 种半导体材料的晶格常数和热膨胀系数 [1,2]. 由图可见, GaAs 的晶格常数比 GaP 约大 3%, InAs 的晶格常数比 GaAs 约大 7%. $Ga_{0.96}In_{0.04}As$ 由于含 In 量很少, 它的晶格常数和 GaAs 相差很少, 但精密的 X 射线衍射仍可以测出它们的差别. GaAs 和 InAs 的热膨胀系数分别为 5.7×10^{-6}/K 和 5.2×10^{-6}/K, 后者比前者约小 10%. 温度变化几百度引起它们晶格常数的变化约 10^{-3}. 一般情况下两种材料外延生长中产生应变的主要因素是晶格常数的不同, 但冷却后热膨胀系数引起的应变的影响也不能忽略.

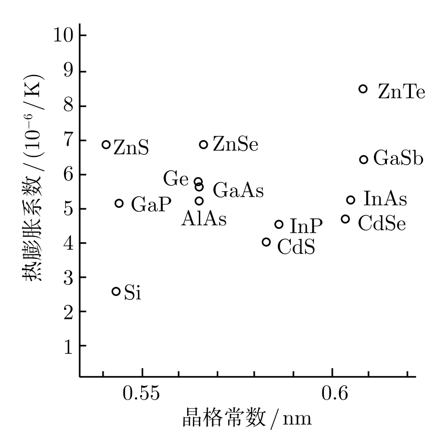


图 6.1　一些半导体材料的晶格常数和热膨胀系数[1,2]

膜厚度 h 很小时薄膜和衬底可以完全共格, 异质薄膜晶格常数 (如 GaInAs) 大于衬底 (如 GaAs) 时 GaInAs 膜在 xy 界面上二维受压, 相应地在 z 方向 (生

长方向) 受张, 见图 6.2(a), z 方向晶面间距 $a_\perp$ 变得比块材晶面间距 $a_{\rm bulk}$ 大. 由于 GaInAs 的热膨胀系数比 GaAs 小, h 增大并冷却到室温时, GaInAs 膜进一步在 xy 界面上二维受压, 应变能增大, 当它超过错配位错形成能时, 界面上将出现错配位错, 使应变能大部分得到松弛, 从而使系统的总能量下降. 应变能基本上松弛后, GaInAs 膜在 xy 面上基本上不受压, 相应地生长方向上的晶面间距 $a_\perp$ 降到 $a_{\rm bulk}$ 以下. 外延生长中的共格效应和应变能松弛后降温过程中热膨胀系数的差别产生影响, 使残余应变随薄膜厚度的变化曲线 (即生长方向上晶面间距 $a_\perp$ 随膜厚 h 的变化曲线) 可以分为图 6.2 所示的四类[1]. 它们由外延薄膜和衬底的晶格常数 ($a_{\rm e}$, $a_{\rm s}$) 和热膨胀系数 ($\alpha_{\rm e}$, $\alpha_{\rm s}$) 的差别引起 (应变能的松弛是共同的), 这里的 e 和 s 分别表示外延膜和衬底. 图 6.2 分别给出四类 $a_\perp \sim h$ 曲线：(a)$a_{\rm e} > a_{\rm s}$, $\alpha_{\rm e} > \alpha_{\rm s}$, 如 SiGe/Si, $\rm In_xGa_{1-x}As/InP$ ($x > 0.53$) 等; (b)$a_{\rm e} > a_{\rm s}, \alpha_{\rm e} < \alpha_{\rm s}$, 如 (AlGa)As/GaAs 等; (c)$a_{\rm e} < a_{\rm s}, \alpha_{\rm e} > \alpha_{\rm s}$, 如 $\rm In_xGa_{1-x}As/InP$($x < 0.53$) 等; (d)$a_{\rm e} < a_{\rm s}, \alpha_{\rm e} < \alpha_{\rm s}$, 如 SiGe/Ge, InAs/GaSb 等. 图中的 $h_{\rm c}$ 是产生界面错配位错的临界外延膜厚. 如 (a) 中 $a_{\rm e} > a_{\rm s}$, 薄膜在 xy 界面上二维受压, 在 z 方向受张, 薄膜晶格常数 $a_\perp$ 在临界膜厚以下保持不变并且超过大块薄膜材料的晶格常数 $a_{\rm bulk}$. 薄膜厚度 h 超过 $h_{\rm c}$ 时应变逐渐松弛, 晶格常数 $a_\perp$ 随膜厚增大而减小, 膜厚较大时应变已基本松弛, 降温过程中由于热膨胀系数 $\alpha_{\rm e} > \alpha_{\rm s}$ 的影响, 薄膜在 xy 界面上反过来二维受张, 导致晶格常数 $a_\perp$ 降到大块材料的晶格常数 $a_{\rm bulk}$ 之下. 其他三种情形可以类似地解释. 凡是外延膜的 $\alpha_{\rm e}$ 大于衬底的 $\alpha_{\rm s}$, 厚膜中 $a_\perp$ 小于大块薄膜材料的晶格常数 $a_{\rm bulk}$, 凡是膜的 $\alpha_{\rm e} < \alpha_{\rm s}$, 厚膜中 $a_\perp$ 大于大块材料的晶格常数. 从半导体的上述晶格常数–热膨胀系数图可以看到各类异质结的组成可以多种多样, 但晶格常数 ($a_{\rm e}, a_{\rm s}$) 和热膨胀系数 ($\alpha_{\rm e}$, $\alpha_{\rm s}$) 的差别引起的的变化限于这四类.

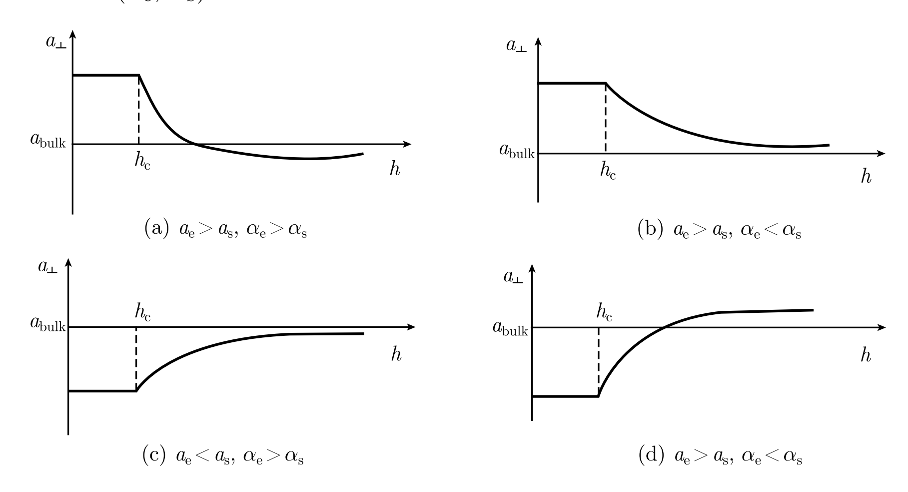
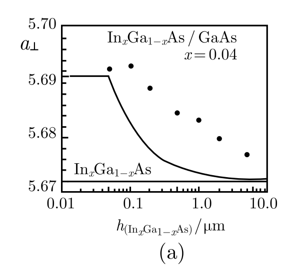


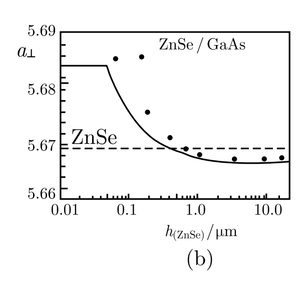
图 6.2 外延薄膜的晶面间距 $a_\perp$ 随膜厚的变化[1]. 下标 e 表示外延膜, 下标 s 表示衬底

下面我们对一些理论曲线和实验结果进行比较. 图 6.3(a)、(b)、(c) 分别是 $In_{0.04}Ga_{0.96}As$ /GaAs(001)、ZnSe/GaAs 和 GaAs/Si 外延生长中 z 方向晶格常数 $a_{\perp}$ 随膜厚 h 的变化曲线, 其中实线是理论计算曲线, 它们是根据 5 种材料的晶格常数 a、热膨胀系数 α (表 6.1) 和弹性理论计算得到的, 图中的圆点是实验数据.

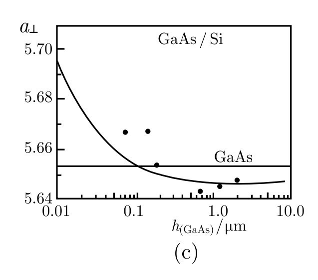
在完全共格状态下, 大块 $In_{0.04}Ga_{0.96}As$ 的晶格常数 (0.56698nm) 比 GaAs 衬底的晶格常数 (0.56537nm) 大 0.27%, 因此 550°C 生长的 InGaAs 膜在 xy 面内受压, 相应地在 z 方向 (生长方向) 出现张应变, 晶格常数 $a_{\perp}$ 增大, 这就是所谓的四方畸变. 从图 6.3(a) 可见, 实验值和理论值大体上相符, 理论曲线上晶格常数在 0.05μm 厚度时突然下降, 表示错配位错已经产生, 应变的大部分已经松弛, 这就是产生错配位错的临界厚度. 实验得出的临界厚度比理论值大, 膜厚达到 5μm 时实验晶格常数仍大于大块材料的值 (图下方的水平线), 这是由于 InGaAs 膜的热膨胀系数小于 GaAs 衬底的热膨胀系数, 冷却后膜受到横向压缩应力造成的. 在上述情形中完全共格时应力高达 4×10^9dyn/cm^2, 膜厚达到 5μm 时残余压应力达 7×10^8dyn/cm^2.



(a)



(b)



(c)

图 6.3 $In_{0.04}Ga_{0.96}As$/GaAs(a)、ZnSe/GaAs(b)、GaAs/Si(c) 异质外延膜的应变随膜厚变化的实验和理论曲线

表 6.1 几种半导体材料的晶格常数 a 和热膨胀系数 α

材　料	Si	GaAs	$In_{0.04}Ga_{0.96}As$	InAs	ZnSe
a/nm	0.54309	0.56537	0.56698	0.60584	0.56694
α/(1/K)	2.5×10^{-6}	5.7×10^{-6}	5.68×10^{-6}	5.2×10^{-6}	6.8×10^{-6}

从图 6.3(b) 可见, ZnSe/GaAs 在 ZnSe 膜生长初期情况相似, 在 0.17μm 厚度前 z 方向晶格常数 $a_{\perp}$ 也显著大于大块 ZnSe 的值 (图中的虚线). 厚度超过 0.17μm 后错配位错使应变松弛, z 方向晶格常数急剧下降. 厚度超过 1 μm 后, 情况和 InGaAs/GaAs 不同, z 方向晶格常数反而小于大块 ZnSe 的值, 这是由于 ZnSe 的热膨胀系数超过 GaAs, 冷却后它在 xy 面内受张, 使 z 方向晶格常数减小[2]. 这个实验结果也说明, 产生错配位错的临界厚度大于理论值. 完全共格时压应力约为 2×10^9dyn/cm^2, 厚膜中残余热张应力约 2×10^8dyn/cm^2.

GaAs/Si(001) 中 Si(001) 邻晶面向 [110] 方向倾斜 4°. 用两步法分子束外延生

长 GaAs, 先在 300°C 生长 10nm 缓冲层, 它是多晶, 经 630°C 短时间退火改善结晶性, 再在 580°C 外延单晶. 由于 GaAs 比 Si 的晶格大约 4%, 理论上临界厚度仅 1nm. 从图 6.3(c) 可见理论曲线一开始就迅速下降, 说明 GaAs 很薄时就产生错配位错使应变松弛. 同样地由于 GaAs 的热膨胀系数比 Si 约大 1 倍, 厚膜中 GaAs 层受到横向张应力, 使纵向晶格常数小于大块 GaAs 的值 (图中的水平线). 2nm 厚时 GaAs 内压应力约为 $1\times10^9\text{dyn/cm}^2$.

6.2 异质外延薄膜中的应变

6.2.1 外延薄膜的错配度

以立方晶体为例, 如衬底 (001) 的晶格常数为 a_s, 外延薄膜 (001) 的晶格常数为 a_e, 则外延薄膜的错配度 f 可以定义为

$$f = (a_\text{s} - a_\text{e})/a_\text{e} \tag{6.1}$$

衬底 (001) 晶格常数 a_s 和外延薄膜 (001) 晶格常数 a_e 如有接近的倍数关系, 也可以类似地定义, 如 Fe 和 GaAs 的晶格常数分别为 0.2866nm 和 0.5653nm, 此时外延 Fe 薄膜在 GaAs 衬底 (001) 上的错配度 f 是 $(0.5653-2\times0.2866)/2\times0.2866=-0.0138$, 即 $f = -1.38\%$.

化合物半导体衬底上的外延薄膜的错配度 f 一般较小, 可以产生较少的错配位错, 如 GaAs(晶格常数为 0.5653nm) 衬底 (001) 上的 AlAs(晶格常数为 0.5661nm) 外延薄膜的错配度 $f = -0.14\%$. GaAs 衬底 (001) 上的三元化合物 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延薄膜的错配度可以更小, 因为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的晶格常数处于 0.5653nm 和 0.5661nm 之间, 随 x 的增大而近似线性地增大, 如 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 的晶格常数约为 0.5656 nm, 错配度 f 只有-0.056%.

对于六角晶体 (0001) 衬底上外延的六角晶体薄膜, 可以将上式中的晶格常数用 (0001) 基面上的晶格常数 (一般以 a 表示) 代替, 计算出外延薄膜的错配度.

6.2.2 异质外延薄膜中的应变

在有错配度的外延薄膜中应变随错配度 f 而变, 错配度 f 接近零时, 外延薄膜和衬底的晶格匹配得很好 [图 6.4(a)]. 错配度 f 小于零时, 外延薄膜的晶格常数大于衬底的晶格常数, 要保持薄膜原子和衬底原子的一一对应的共格关系, 外延薄膜在平行界面的横向上将产生压应变, 相应地薄膜在垂直界面的纵向上将产生张应变 [图 6.4(b)]. 错配度 f 大于零时, 外延薄膜中的应变状态相反. 由于衬底厚度比薄膜的厚度大得多, 应变集中在薄膜之中, 衬底的应变可以忽略. 如果衬底厚度也很小, 衬底的上层受张, 薄的衬底将发生弯曲, 即薄膜在上、薄衬底在下时, 薄膜和薄衬底

中部凸起, 外侧下降. 错配度 f 大于零时情形相反. 图 6.4(c) 是界面上产生错配位错的情形, 外延薄膜中的应变已经得到了松弛[4].

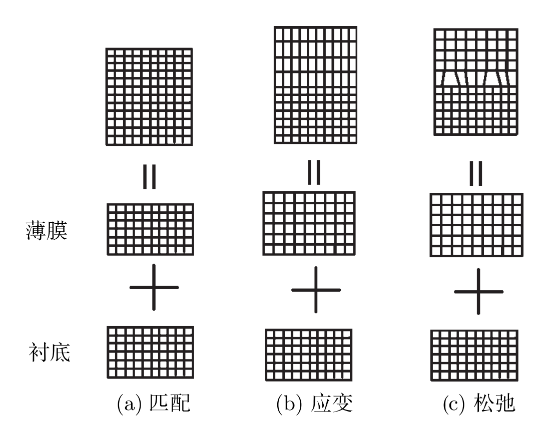


图 6.4　晶格常数差别引起的外延薄膜中的应变和错配位错[4]

在衬底的应变可以忽略时, 应变全部集中在薄膜中, 厚度为 h, 错配度为 f, 弹性各向同性的薄膜单位面积内的应变能 E_ε 为

$$E_\varepsilon = 2\mu_{\mathrm{e}}[(1+\nu)/(1-\nu)]hf^2 \tag{6.2}$$

这里 μ_{e} 和 ν 分别是外延薄膜的切变模量和泊松比. 应变能和薄膜错配度 f 的平方成正比 (和薄膜错配度 f 的正负无关), 和薄膜厚度 h 成正比. f 小于零时, 薄膜的晶格横向上受压, 垂直界面方向上受张, 立方晶格常数在垂直方向的增大值和横向缩小值之比就是泊松比. 由此可见, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜中的应变能将线性地增大. 薄膜应变能增大到一定值后会在界面上产生错配位错, 因为错配位错的产生虽然需要一定的能量, 但它们可以减小薄膜的应变能, 使薄膜厚度增大到一定值后产生错配位错可以使总能量降低 [图 6.4(c)]. 薄膜和衬底完全共格存在应变而不存在位错时的薄膜被称为应变薄膜, 薄膜和衬底间存在错配位错时, 薄膜的应变部分松弛. 错配位错对薄膜的性能影响很大, 因此需要计算不产生错配位错的临界厚度, 以便控制生长厚度, 避免错配位错的产生. 从上式可以清楚地看出: 使薄膜的应变能迅速增大的主要因素是错配度, 其次是薄膜厚度.

6.3　外延薄膜中的错配位错

6.3.1　产生错配位错的驱动力

产生错配位错的驱动力来自薄膜应变能的降低. 一般在薄膜和衬底的 xy 界面上产生的错配位错为刃型, 如果伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}$(在 xy 界面内) 的错配位错在界面

上组成方格并且相距 S, 在 f 小于零 (薄膜晶格常数大于衬底晶格常数) 的条件下, 它们相当于在薄膜中分别沿 x 和 y 方向上每隔 S 距离抽走一层垂直 xy 面、厚度为 b 的原子面, 从而使错配度减小 b/S, 即错配位错的产生使薄膜中的应变 ε 减小为

$$\varepsilon = f - b/S \tag{6.3}$$

它可以改写为错配位错在界面上组成方格时的距离 S 的表达式：

$$S = b/(f - \varepsilon) \tag{6.4}$$

随着应变的减小, 应变能 E_ε 减小为

$$E_\varepsilon = 2\mu_{\mathrm{e}}[(1+\nu)/(1-\nu)]h\varepsilon^2 = 2\mu_{\mathrm{e}}[(1+\nu)/(1-\nu)]h(f - b/S)^2 \tag{6.5}$$

应变能 E_ε 的减小如果大于这些位错的形成能, 错配位错的产生在能量上将是有利的. 位错理论告诉我们：界面上刃型错配位错单位长度的能量 E_{d} 可以近似表示为

$$E_{\mathrm{d}} = [\mu_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{s}}/(\mu_{\mathrm{e}}+\mu_{\mathrm{s}})][b^2/2\pi(1+\nu)][\ln(r/b)+1] \tag{6.6}$$

这里 μ_{e} 和 μ_{s} 分别是外延薄膜和衬底的切变模量, ν 是泊松比, r 是位错应变场的有效范围. 大块晶体中一般 r 比 b 大几个量级, 上式中 $+1$ 可以忽略, 薄膜中则不能, 因为膜厚很小时, $\ln(r/b)$ 比 1 大不了多少. 显然, 单位界面面积中排成方格的位错长度是 $2S/S^2 = 2/S$(S 是位错间距离), 于是单位界面面积中的位错能量 E_{d} 为

$$E_{\mathrm{d}} = [\mu_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{s}}/(\mu_{\mathrm{e}}+\mu_{\mathrm{s}})][b^2/\pi(1+\nu)][\ln(r/b)+1]/S \tag{6.7}$$

利用 $S = b/(f-\varepsilon)$ 后得到

$$E_{\mathrm{d}} = [\mu_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{s}}/(\mu_{\mathrm{e}}+\mu_{\mathrm{s}})][b(f-\varepsilon)/\pi(1+\nu)][\ln(r/b)+1] \tag{6.8}$$

如果薄膜厚度 $h < S/2$, 此时位错应变场的有效范围 r 就是 h, 因为以位错线为中心、h 为半径的范围以外的应变通过表面而得到松弛. 于是单位界面面积中的错配位错的能量可以表示为 (以 h 代替 r)

$$E_{\mathrm{d}} = [\mu_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{s}}/(\mu_{\mathrm{e}}+\mu_{\mathrm{s}})][b(f-\varepsilon)/\pi(1+\nu)][\ln(h/b)+1] \tag{6.9}$$

比较 (6.5) 式和 (6.9) 式后可以看出: 薄膜应变能随薄膜厚度 h 的增加而线性地增大, 而错配位错能随薄膜厚度 h 的增加以对数函数的形式慢速地增大, 由于前者的增加速度大于后者, 因此随薄膜厚度 h 的增加, 产生错配位错会从能量上不利

转变为有利. 将薄膜应变能和错配位错能相加后对薄膜应变 ε 求极小, 就可以得到能量极小时薄膜的应变 $\varepsilon_{\rm c}$ 和厚度 h 的关系为

$$\varepsilon_{\rm c}=[\mu_{\rm s}/(\mu_{\rm e}+\mu_{\rm s})][b/4\pi(1+\nu)h][\ln(h/b)+1] \tag{6.10}$$

忽略 $\mu_{\rm e}$、$\mu_{\rm s}$ 差别后得到

$$\varepsilon_{\rm c}=[b/8\pi(1+\nu)h][\ln(h/b)+1] \tag{6.10$'$}$$

如果薄膜厚度 h 很小, 以至 (6.10) 式给出的 $\varepsilon_{\rm c}$ 值大于错配度 f, 这说明此时还不需要产生错配位错, 这相当于图 6.5 中曲线 A 的水平线段[5], (6.10) 式给出的是图中单调下降的曲线. 水平线段和单调下降曲线的交点是产生错配位错的临界点, 因此得出薄膜临界厚度 $h_{\rm c}$ 为

$$h_{\rm c}=[\mu_{\rm s}/(\mu_{\rm e}+\mu_{\rm s})][b/4\pi(1+\nu)f][\ln(h_{\rm c}/b)+1] \tag{6.11}$$

忽略 $\mu_{\rm e}$、$\mu_{\rm s}$ 差别后得到

$$h_{\rm c}=[b/8\pi(1+\nu)f][\ln(h_{\rm c}/b)+1] \tag{6.11$'$}$$

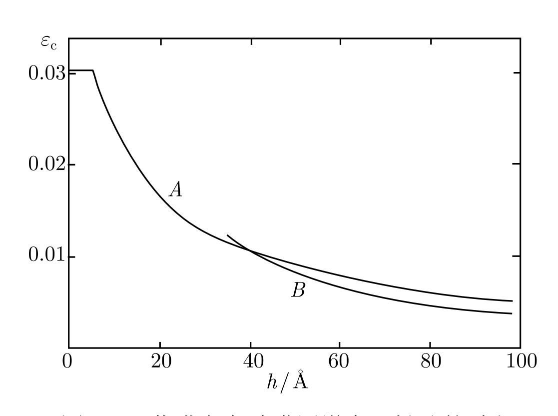


图 6.5　薄膜应变随膜厚增大而松弛的过程

当薄膜厚度 h 不断增大时, (6.10) 式的前身 (6.6) 式中的 r 不能用 h 代替, 因为 $h>S/2$ 时位错应变场的有效范围 r 应该用 $S/2$(位错间距离的一半) 代替, 此时根据 (6.4) 式和 (6.10) 式可以得到

$$\varepsilon_{\rm c}=[\mu_{\rm s}/(\mu_{\rm e}+\mu_{\rm s})][b/4\pi(1+\nu)h]\ln2(f-\varepsilon_{\rm c}) \tag{6.12}$$

忽略 $\mu_{\rm e}$、$\mu_{\rm s}$ 差别后得到

$$\varepsilon_{\rm c}=[b/8\pi(1+\nu)h]\ln2(f-\varepsilon_{\rm c}) \tag{6.12$'$}$$

这就是图 6.5 中的曲线 B[5]. 曲线 A 和 B 的交点表示 r 的表达式随薄膜厚度 h 的不断增大开始由 h 变为 $S/2$. 因为以位错线为中心、$S/2$ 为半径的范围以外的应变由于相邻位错的异号应变而基本上互相抵消. 这就是说, 随薄膜厚度 h 的增大, 距离为 S 的位错的应变场已经不能延伸到薄膜的表面, 即 $r = S/2 < h$, 这样, 位错的应变能可以通过位错间距离 S 的减小而得以降低, 即薄膜可以通过产生更多位错而使薄膜的总能量降低.

由于位错使半导体薄膜的性能降低, 所以很需要知道不产生错配位错的薄膜的临界厚度 h_c, 我们可以对 (6.11′) 式作一个估计, 将 (6.11′) 式改写为

$$8\pi(1+\nu)f(h_c/b) = \ln(h_c/b) + 1$$

以 h_c/b 为横坐标, 作 $8\pi(1+\nu)f(h_c/b)$ 和 $[\ln(h_c/b)+1]$ 两条曲线, 它们的交点可以决定临界厚度 h_c, ν 一般为 1/3, $8\pi(1+\nu)$ 约为 32, 当错配度 f 为 0.01 时临界厚度 h_c 约为几个 b, b 一般等于晶体中的密排面间距离, 因此临界厚度只有几个原子层厚.

实验 (图 6.3) 得出的临界厚度比 (6.11′) 式给出的理论值大得多, 原因是薄膜刚形成时没有错配位错, 它的能量一般不能降到 (6.11′) 式给出的最低值. 这就是说, 从无位错到有位错需要克服一个势垒. 可以把无位错时薄膜的应变能超过错配位错能作为产生错配位错的临界值, 即将 (6.5) 式中的应变 ε 定为 f 后, 使 (6.5) 式等于 (6.7) 式, 得到产生错配位错的临界厚度, 这一临界厚度比 (6.11′) 式可以大许多倍, 和实验结果相符. 这两种临界厚度随错配度的变化趋势是一致的. 图 6.6 是 Si 上外延 Ge_xSi_{1-x} 薄膜时得到的临界厚度实验曲线, 在 Ge 含量减小 (Ge 的晶格常数为 0.5657nm, Si 的晶格常数为 0.5431nm) 时, 错配度减小, 临界厚度迅速上升. 图中的曲线是根据薄膜的应变能超过错配位错能的判据得到的理论曲线, 它和实验数据符合得很好[6].

6.3.2 错配位错的成核和增殖

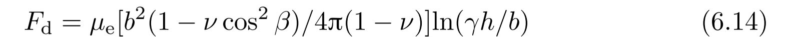
错配位错的成核机制主要有两种：① 来自衬底的穿过位错的增殖; ② 薄膜表面位错环的均匀成核. 下面分别进行简要介绍. 此外, 对其他位错的成核和增殖机制也将简要提到.

衬底位错的延续形成所谓的穿过位错[7](图 6.7), 这些穿过位错受到的薄膜应变场的作用力随膜厚线性地增大, 它可以表示为

$$F_\varepsilon = 2\mu_e[(1+\nu)/(1-\nu)]h\varepsilon b\sin\beta\cos\theta \tag{6.13}$$

这里的 β 是位错线和它的伯格斯矢量 b 之间的夹角 (如 60° 位错的 β 是 60°, 它可以分解为两个部分位错, 它们的 β 分别是 90° 和 30°), θ 是滑移面和界面的夹角,

如 (111) 滑移面和 (100) 界面的夹角为 54.7°. 而穿过位错自身的线张力随膜厚对数地缓慢增大, 它的表达式是



$$F_{\mathrm{d}} = \mu_{\mathrm{e}}[b^2(1-\nu\cos^2\beta)/4\pi(1-\nu)]\ln(\gamma h/b) \tag{6.14}$$

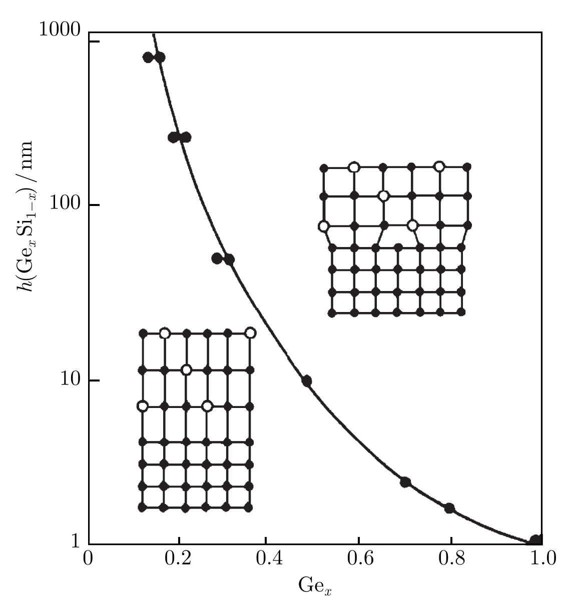


图 6.6　应变薄膜的临界厚度的实验和理论曲线[6]

这里的 γ 是位错线芯部尺寸参数, 对金属它可以取为 1, 即位错线芯部尺寸为 b, 对半导体它可以取为 4, 即位错线芯部尺寸为 $b/4$. 这个参数没有确切的数值, 但它对线张力的绝对值影响很大, 因此它使理论计算带有一定的估计性质. 当应变场对位错线的作用力大于位错自身的线张力时, 位错将在薄膜的滑移面上滑移, 并在薄膜和衬底的界面上留下错配位错 (图 6.7). 图中的 AB 表示界面, 而 a、b、c 分别表示随着薄膜厚度的增大位错线向两侧滑移在界面上形成错配位错的过程.

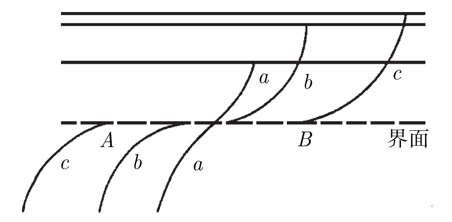


图 6.7　穿过位错引起错配位错的过程[7]

用薄膜应变场对穿过位错的作用应力$\sigma_\varepsilon(=2F_\varepsilon/hb)$ 和位错自身的线张应力 $\sigma_{\mathrm{d}}(=2F_{\mathrm{d}}/b)$ 相等为判据 ($\sigma_\varepsilon-\sigma_{\mathrm{e}}$=0), 也可以得到薄膜临界厚度的表达式, 它和

(6.11) 式很接近. 但是, 要求上述两个应力相等的判据实际上是过低了, 因为此时位错受到的净作用力为零, 即使依靠热激活, 位错运动速度也太小, 因此更合理的判据[8] 是：对穿过位错的作用应力应超过位错线张力, 即

$$\sigma_\varepsilon - \sigma_\mathrm{d} = 0.024\mu_\mathrm{e}$$

用这样的判据得到的临界厚度随错配度变化的理论曲线比 $\sigma_\varepsilon - \sigma_\mathrm{d} = 0$ 得到的曲线提高了几倍, 并且和 Si(100) 基底上 500~550°C 生长的若干外延 SiGe 薄膜的实验临界厚度曲线也符合得很好[7].

薄膜表面位错环均匀成核时先在表面 (可以带有表面台阶) 形成一个细小的半圆状位错环 [图 6.8(a)][9], 它的伯格斯矢量可以是 $\langle 110\rangle/2$ 或 $\langle 112\rangle/6$. 这样的位错环可以在和表面斜交的 {111} 面上滑移扩展, 直至在界面上留下一段错配位错 [图 6.8(b)]. 伯格斯矢量为 $\langle 110\rangle/2$ 的位错环扩展时不会在 {111} 面上产生面缺陷, 伯格斯矢量等于 $\langle 112\rangle/6$ 的部分位错环扩展时会在 {111} 面上产生面缺陷 (堆垛层错). 位错理论的计算得出, 随着位错环半径的增大, 总能量逐渐增大, 达到峰值 (位错环半径达到临界值) 后总能量逐渐减小. 这说明位错环的均匀成核需要克服一个势垒.

形成 $\langle 110\rangle/2$ 全位错环所需克服的势垒显著高于形成 $\langle 112\rangle/6$ 部分位错环的势垒. 理论计算得出：错配度为 1%的 GaAs 膜中全位错环的临界半径约为 16nm, 部分位错环的临界半径约为 6nm. 由于位错环均匀成核的驱动力仍来自应变能, 因此薄膜厚度增大到一定临界值后, 产生位错环引起的应变能的降低会超过产生缺陷所增大的能量, 此时总能量可以随位错环的产生而下降.

为了减少异质外延薄膜中的位错密度, LeGoues 等[10] 在 Si 基底上生长微米量级的 $Si_{1-x}Ge_x$ 梯度薄膜, x 由 0 增大到 0.25, 生长温度是 500°C, 电子显微镜研究得出, 在 $Si/Si_{1-x}Ge_x$ 两侧 (包括 Si 基底中) 位错密度相当大, 但 $Si_{1-x}Ge_x$ 顶部 (Ge 含量高的部分) 位错却很少. 原先 500°C 生长的 SiGe 合金薄膜中位错密度高达 $10^8 \sim 10^9/\mathrm{cm}^2$, 经过 $Si_{1-x}Ge_x$ 梯度过渡层再生长时, 位错密度可以降低到 $10^4 \sim 10^6/\mathrm{cm}^2$, 即最多可以降低 5 个量级. 他们的观察还得出, 界面两侧出现的位错 (包括深入 Si 基底的位错) 主要来自位错的 Frank-Reed 源.

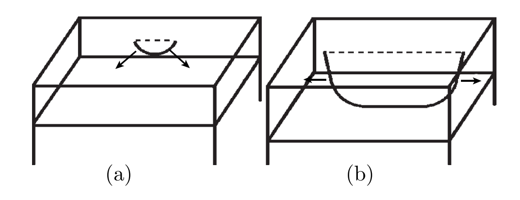


图 6.8　表面成核的半位错环 (a) 扩展后引起错配位错 (b)

位错环不均匀成核是指薄膜表面缺陷引起的位错环成核, 这些缺陷有沉淀颗

粒、芯片边缘等, 它们引起的局部应力可以减小位错环成核的势垒, 使薄膜厚度更小时, 位错环就可以使总能量随位错环的扩大而下降. 错配位错的不均匀成核过程和位错环均匀成核没有性质上的区别. 另一种位错环成核的机制是：它首先在界面上形成, 随着薄膜的增厚, 位错不断向上延伸. 这种机制使薄膜中的位错增多, 需要尽量避免.

位错的增殖机制可以应用到薄膜中来使错配位错增多, 最简单的例子是穿过位错的增殖. 图 6.9[9] 表示, 穿过位错在 A 点 (离界面的高度是 h_{p}) 被钉扎 [图 6.9(a)], 在应力场作用下穿过位错的处于滑移面上的 AB 线段开始滑移 [图 6.9(b)], AB 线段的扩展在界面上留下一段错配位错的同时, 形成两段滑移位错 B 和 C 分别向左右运动 [图 6.9(c)], 在图 6.9(d) 中, 和错配位错相连的 B 位错已经远去, 和穿过位错相连的 AC 位错扩展并和上表面相遇后分成两段继续向相反方向 (箭头所指) 滑移, 引起更多的错配位错和穿过位错.

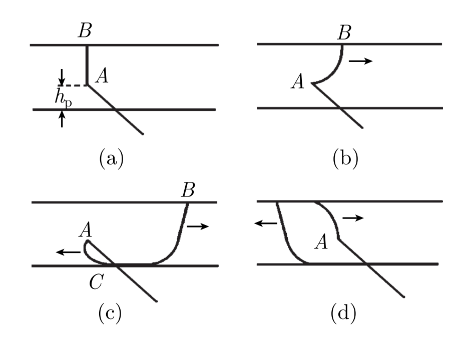


图 6.9　穿过位错可滑移线段 AB 的增殖过程[9]

图 6.10[9] 表示, 穿过位错在滑移面上的 AB 线段两端被钉扎成为 Frank-Reed 位错源 [图 6.10(a)], 在应力场作用下 AB 线段开始向右弯出 [图 6.10(b)], 位错环扩展后分别和表面和界面相遇一分为二并在界面上留下一段错配位错, 同时形成三段滑移位错分别向左右运动 [图 6.10(c)], 图 6.10(d) 中向右滑移的穿过位错已滑移出图并在界面上留下更长的错配位错, 向左滑移的两段位错连成一条位错继续向左运动, 同时 Frank-Reed 位错源得到恢复. 这种使薄膜中位错增多的机制也需要尽量避免.

除了使薄膜中位错增多的机制之外, 也可以有使位错减少的机制, 例如使衬底中延伸到界面的位错弯曲在界面上, 不在薄膜中形成穿过位错.

通过位错的成核和增殖, 可以使薄膜中的应变松弛到较小的值, 但是, 由于存在着位错滑移运动的摩擦力、其他位错对运动位错的阻力, 以及缺乏足够多的位错成核和增殖中心, 实际的错配位错的组态很难使应变最小值得以实现. 实际上我们并不唯一地追求应变最小, 我们追求的是使薄膜中影响性能的位错等缺陷最少, 并

且能在器件使用过程中不产生新的缺陷.

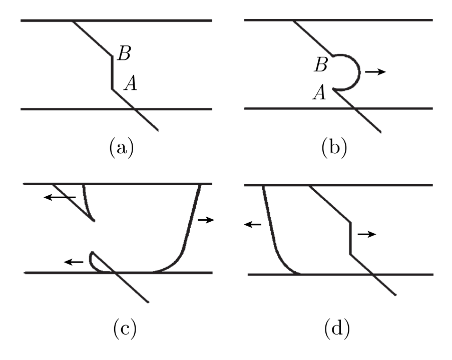


图 6.10　穿过位错上的 Frank-Reed 源的增殖过程

一定错配度条件下薄膜中的应变和位错的演化过程可以归纳如下：①薄膜厚度小于临界值时, 薄膜和衬底完全共格, 薄膜中没有错配位错, 薄膜是应变膜. ②薄膜厚度大于临界值时, 开始形成错配位错, 薄膜应变开始松弛, 但由于位错滑移运动摩擦力的存在, 应变的松弛比较缓慢. ③薄膜厚度继续增大, 位错增殖机制启动, 产生大量错配位错, 应变的松弛显著加快. ④在错配位错增加的同时穿过位错也显著增加. 要使薄膜中错配位错和穿过位错减少, 需要减小错配度和薄膜厚度, 或采取适当的措施, 如使用梯度过渡层等.

6.4　岛状薄膜中的应变和错配位错

错配度大时薄膜的生长模式将从大面积地一层一层生长改变为岛状生长或单层加岛状生长, 随着岛的不断增大, 其中的应变和错配位错也有一个演化过程.

为简单起见, 设想一个方形的岛[5](图 6.11), 它在 x、y(平行界面)、z(垂直界面) 上的尺寸分别为 X、Y、Z. 如果岛只在 x 方向上和衬底存在错配度 f, 岛中的应变能 E_ε 可以表示为

$$E_\varepsilon = \mu_{\mathrm{e}} V f^2/(1-\nu) \tag{6.15}$$

即应变能随 $V(V = XYZ)$ 而线性地增大. 设岛的形状不变并且高宽比 $p = Z/X$ 很小, 当它的应变能等于沿 y 方向、伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}$(在 xy 界面内, 见图 6.11) 的刃型位错的能量时, 错配位错就会产生. 一旦错配位错产生, 岛的应变就突然从 f 降低到 $f - b/X_1$, 这里的 X_1 是产生位错时岛的宽度, 如图 6.12 所示 [5], 此时应变 ε 急剧下降. 此后应变 ε 随膜厚而上升, 到达 $X_2, \cdots, X_n$ 时发生类似情形, 所以应变随岛宽度 (或体积) 的变化曲线成为锯齿状, 如果忽略应变的突然下降, 则如虚线所示, 应变在厚度达到一定值后单调下降.

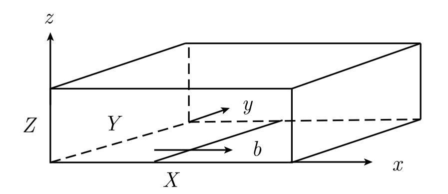


图 6.11　衬底上薄膜的长方形岛

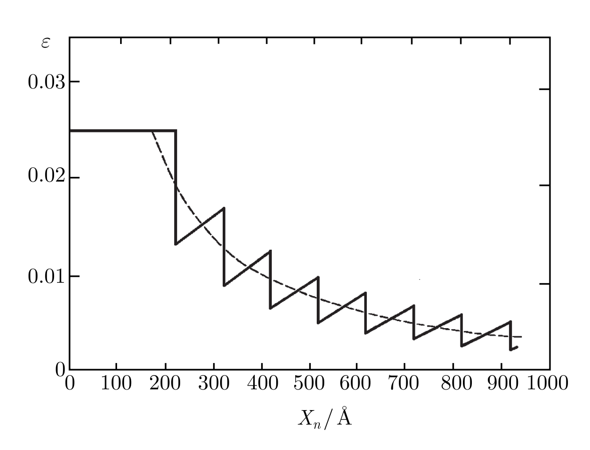


图 6.12　长方形岛生长过程中应变的变化

实际上, 衬底上大面积逐层生长时位错也是一根一根产生的, 位错产生时也会引起应变的突然松弛, 也会得到类似的锯齿状曲线. 图 6.5 给出的是大面积逐层生长薄膜时, 应变能和位错能之和为极小条件下的应变–厚度曲线, 由于它没有考虑位错的产生需要克服势垒, 也不考虑单根位错的突然产生, 因此得到了单调下降的连续曲线.

如果 x, y 方向上均存在错配度 f, 薄膜岛的面积始终保持为正方形, 此时薄膜岛的应变能可以和 (6.15) 式类似地表示为

$$E_\varepsilon = \mu_e V(\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + 2\varepsilon_x\varepsilon_y)/(1-\nu) \tag{6.16}$$

这里 ε_x, ε_y 分别是 x, y 方向上的应变, 在错配位错产生前它们分别等于错配度 f, 此时应变能是 (6.15)式的 4 倍. 当薄膜岛长大到一定大小后, 错配位错就会先后分别在 x, y 方向上产生 (也可以反过来). 如图 6.13 所示[5], 随着薄膜岛尺寸的增大, 错配位错先沿 x 方向产生, 再沿 y 方向产生, 并且逐步增多 (图中新增位错用虚线表示), 为了保证位错应变场的范围均衡, 位错将最终位移到图中所示的位置.

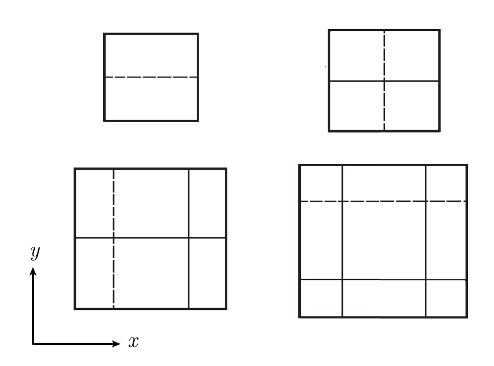


图 6.13　正方形岛生长过程中错配位错的产生

实际上以上岛中错配位错的形成过程还不是一种微观的原子过程, 它并没有说明错配位错的具体形成机制. 原则上前面介绍的错配位错的成核和增殖机制可以应用到岛状薄膜, 但是岛状生长时可以有另外的原子过程. 图 6.14 表示[9] 在化合物半导体 (001) 面上薄膜岛向左生长时岛中原子相对衬底原子的偏移愈来愈大, 以致岛中 X 原子可以不和衬底的 A 原子成键, 而和衬底的 B 原子成键, 使岛中原子相对衬底原子的偏移减小 (使应变减小), 于是衬底中的 A 原子就成为错配位错的芯 (伯格

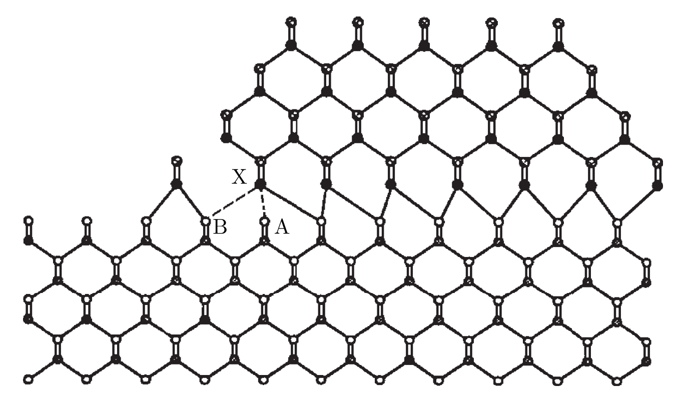


图 6.14　岛边缘产生错配位错的原子过程

斯矢量为 [110]/2), 位错芯附近的原子组态也不断调整, 形成完整的错配位错. 岛沿前后方向长大使错配位错不断延伸, 岛沿左右方向长大使错配位错不断增多, 类似地错配位错将如图 6.13 所示, 在两个垂直的方向上逐步产生, 这就是岛边缘刃型错配位错的形成机制.

错配位错和穿过位错对薄膜性能有不好的影响, 应该控制生长条件不使衬底的位错露头延伸至薄膜内成为穿过位错, 也应避免界面上的错配位错向膜中延伸成为穿过位错[11].

6.5 外延薄膜中其他缺陷的产生

外延生长中的主要缺陷除了错配位错和穿过位错之外, 还有孪晶薄片和化合物外延层中的反相畴. 孪晶薄片的形成主要来自多个晶核的生长. 如图 6.15 所示, CdTe(111) 层在 GaAs(001) 上形成二维晶核后, 从不同晶核生长而成的岛的堆垛次序不同, 从而形成方向差 180° 的具有孪晶结构的组态 (图中分别用 1 和 2 表示), 继续生长后一小薄片孪晶就保存在界面附近 (图中用 3 表示孪晶界面).

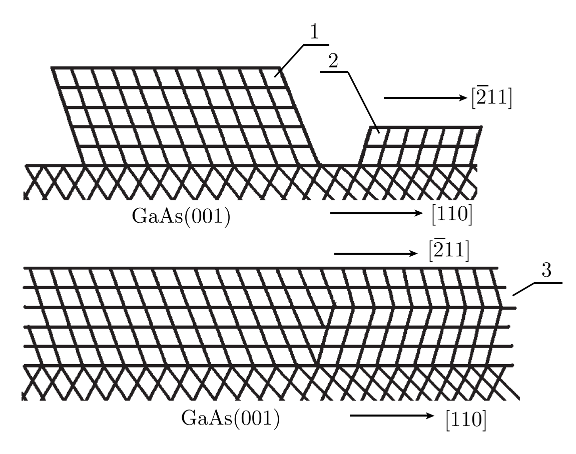


图 6.15　CdTe(111) 堆垛次序不同引起的孪晶薄片

在化合物半导体薄膜中可以产生反相畴界. 化合物中一般有两种原子, 图 6.16(a) 的上方是 GaAs⟨110⟩ 方向的投影图, 黑白圆圈表示两种原子, 大小圆圈表示前后两个 (110) 面上的原子. GaAs 在 Ge(001) 衬底上外延生长, 当图中下方 Ge 衬底 (图中大小圆圈表示前后两个 (110) 面上的原子) 上存在半台阶 (高度等于晶格常数的 1/4, 即 Ge 表面左段虚线和中段虚线的高度差) 时, 沉积在台阶两侧的 GaAs 就会形成倾斜虚线表示反相畴界 (虚线界面两侧由异类原子变为同一种原子, 形成的 Ga−Ga 或 As−As 键能比 Ga−As 键能高, 引起附加的反相畴界能), 而更右侧全台阶 (高度为 h_c, 晶格常数的 1/2) 两侧生长的 GaAs 则不形成反相畴界. 这是由于 GaAs 由具有 fcc 结构的 Ga 和 As 构成, 它们在 [001] 方向分成 Ga 和 As 交替的四层, 其中 Ga 和 As 层相距 $a/4$(a 为晶格常数). 在 Ge 衬底的半台阶两侧 (001) 面上生长的 GaAs 高度差为 $a/4$. 在相邻台面上生长的 GaAs 层相遇后形成倾斜的反相畴界. 在富 As 的条件下生长并逐渐扩展后, 形成由 As−As 键组成倾斜的反相畴界面. 在富 Ga 条件下形成由 Ga−Ga 键组成倾斜的反相畴界面. 图 6.16(b) 表示 GaAs 在 Ge(110) 衬底上外延生长的情形 (⟨110⟩ 方向的投影图), 在 (110) 面上

虽没有半台阶或全台阶, 但是外延生长的 GaAs 也会由于相邻地点成核时 Ga、As 位置排列的差异而在长大相遇后形成反相畴界, 图中以倾斜虚线表示的畴界两侧由同种类原子成键. Si 上外延生长 $NiSi_2$ 膜或其他共格硅化物膜时也可以形成孪晶和反相畴结构[12].

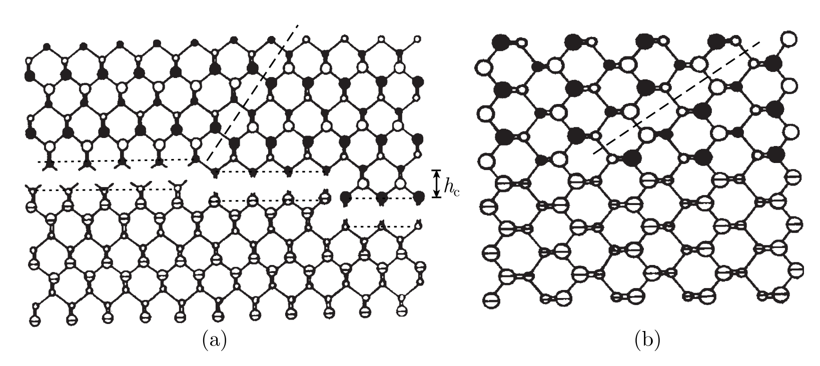


图 6.16　化合物半导体膜中反相畴界的形成, 在 Ge(001) 面上生长 (a), 在 Ge(110) 面上生长 (b)

薄膜中可以形成堆垛层错. 它们既可以直接在薄膜中产生, 也可以从单晶衬底延伸上来 (图 6.17[4]), 图中画出的一种机制是: 由界面缺陷 (黑点表示) 引起一系列堆垛错误 (三角锥内的 BABCAB 而不是 ABCABC) 并且在 [111] 取向的晶体中逐步扩大形成三角锥状界面, 在 [100] 取向的晶体中形成四方锥. 此外, 位错在薄膜中成核和增殖时以部分位错的形式向前运动, 它们在扫过 {111} 滑移面的同时也留下了堆垛层错.

图 6.17[4] 是薄膜生长中形成的各种缺陷的示意图. 图中有刃型穿过位错 1、螺型穿过位错 3、错配位错 2、堆垛层错 5 和 6, 此外, 外延薄膜中还可以有其他缺陷, 如小丘 8、空洞等. 如前所述, 衬底中的位错可以垂直穿过界面向上延伸到外延薄膜中形成穿过位错, 螺型穿过位错穿过薄膜后在薄膜表面露头并在此处形成生长卷线 4, 这和单晶生长中的生长卷线类似. 如果沉积原子在螺型穿过位错的表面露头处积累很快, 就可以形成小丘. 如果螺型穿过位错的芯部原子不断挥发出去, 在位错的芯部就可以形成管状空洞. 此外, 含量较多的杂质原子也会在降温过程中析出成为沉淀颗粒 9 以及在 GaAs 中形成内含 (111}层错面围成的多晶芯部的卵状缺陷 7, 等等.

早期外延生长薄膜时薄膜中的缺陷较多, 薄膜的晶体质量 (完整性) 一般不及厚的衬底晶体, 近年来随着外延技术的不断改进, 外延薄膜的晶体质量已经经常可以超过衬底晶体. 不仅如此, 通过严格控制生长条件, 还制备了一系列新的薄膜结构, 如超晶格薄膜等, 为制备新型器件提供了材料基础.

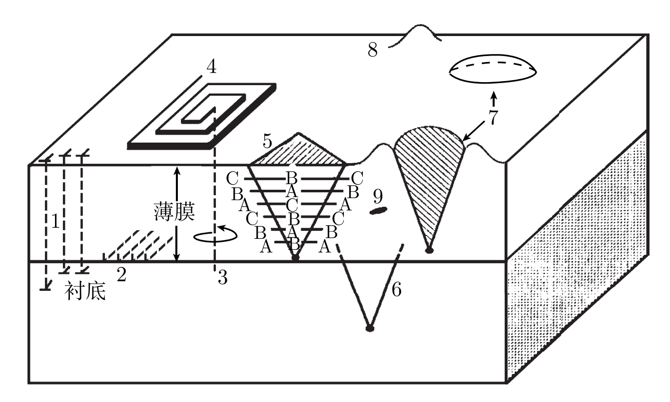


图 6.17　外延薄膜生长中产生的各种缺陷 (1、3: 刃型和螺型穿过位错, 2: 界面上的错配位错, 4: 表面上的生长卷线, 5、6: 堆垛层错, 7: 卵形缺陷, 8: 小丘, 9: 沉淀颗粒)[3]

参 考 文 献

[1] Yao T. Surface Physics. ed. Li X, et al. Philadephia: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992: 124–135.

[2] Yao T. Optoelectronics, 1991, 6: 37; Yao T, et al. J. Crystal Growth, 1987,81: 518.

[3] Akiyama M, et al. Surface Science, 1986,174: 19.

[4] Ohring M. The Materials Science of Thin Films. Boston: Academic Press, 1992: 308, 318, 320.

[5] Matthews J M. In: Dislocation in Solids, Vol. 2. ed. Nabarro F R S. Amsterdam: North-Holland, 1979: 471.

[6] Bean J C. Physics Today, 1986, 39, no.10: 2; In: Silicon-Molecular Beam Epitaxy. eds. E. Kasper and J. C. Bean. Boca Raton, FL: CRC Press, 1988.

[7] Eberl K, Wegscheider W. Handbook on semiconductors, Vol. 3. ed. V. Mahajan, 1992: 626.

[8] Dodson B W, Tsao J Y. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 1325.

[9] Beanland R, et al. Handbook on semiconductors, Vol. 3. ed. V. Mahajan, 1992: 1170, 1184, 1194, 1215.

[10] LeGoues F K, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 2903; LeGoues F K, et al. J. Appl. Phys., 1992, 71: 4230.

[11] Booker G R, et al. J. Crystal Growth, 1978, 45: 497.

[12] Ting R T, et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 429.

第七章　薄膜中的扩散

薄膜中的扩散规律和体材料中的扩散规律是一致的, 但是, 由于在垂直薄膜的方向上的尺寸很小, 薄膜和衬底之间、双层薄膜之间的浓度梯度很大, 使扩散进行得很快, 并显示出薄膜扩散的特点. 例如, 可以用短周期超晶格研究低温扩散. 在反应扩散 (扩散过程中同时发生化学反应形成中间化合物) 中, 化合物的生长厚度和时间的动理学 (Kinetics) 关系会由线性规律转化为抛物线规律. 又如, 在高电流密度下薄导线会出现电迁移现象. 表面扩散是薄膜生长中的一个基本过程, 在本章中也将重点进行介绍.

7.1　扩散的宏观定律和微观机制

固体中原子或点缺陷由于浓度梯度的驱动会发生定向流动, 这种流动可以由扩散定律定量地进行描述. 扩散定律 (斐克定律) 分为第一定律和第二定律. 一维情形下, 扩散第一定律可以表述为：扩散流 J(单位时间通过单位面积的原子或点缺陷的数目) 和原子或点缺陷浓度梯度 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ 成正比, 即

$$J = -D\mathrm{d}n/\mathrm{d}x \tag{7.1}$$

这里的比例系数 D 是扩散系数, 由于扩散流由浓度大处指向浓度小处, 因此浓度梯度前出现负号. 一维情形下, 扩散第二定律 (7.2) 和 (7.3) 式可以表述为: 某一地点某一时刻的原子或点缺陷浓度 $n(x,t)$ 的时间变化率 ($\delta n/\delta t$) 等于负的扩散流的散度 (散度是流进和流出某一地点单位长度内的扩散流之差, 由于 x 处流进量 (J) 小于 $x+\delta x$ 处流出量 ($J+\delta J$), 从而使 n 减小, 因此下式第一个等号后有一个负号), 即

$$\delta n/\delta t = -\delta J/\delta x = -\delta(-D\delta n/\delta x)/\delta x = D\delta^2 n/\delta^2 x \tag{7.2}$$

上式已经利用了 (7.1) 式, 其中最后的等式已经利用了扩散系数和地点 (或浓度) 无关的近似, 把 D 提出到微分符号之前. 给定初始条件后可以由这个微分方程解出固体中各地点原子或点缺陷浓度随时间的变化.

以上公式适用于薄膜 (例如由元素 A 组成) 和衬底 (例如由元素 B 组成) 之间的扩散, 此时 x 是垂直于界面的方向, 解上述微分方程后可以得出界面两侧 A 元素和 B 元素互相扩散过程的表达式.

对于一般的三维情形, 以上公式中的扩散流将由标量改变为矢量 $\boldsymbol{J}$, 位置 x 将由标量改变为矢量 $\boldsymbol{r}$, 相应地, 扩散第一定律和扩散第二定律分别由梯度和散度的矢量分析符号表示为

$$\boldsymbol{J} = -\nabla n \tag{7.3}$$

$$\delta n/\delta t = -\nabla \cdot \boldsymbol{J} = D\nabla^2 n \tag{7.4}$$

如果在一定条件下扩散过程已经达到稳态, 即浓度 n 不再随时间而变化 ($\delta n/\delta t = 0$), 我们就得到拉普拉斯方程:

$$\nabla^2 n = 0 \tag{7.5}$$

薄膜扩散的一个具体的例子是：在 B 衬底上有一层非常薄的合金膜, 其中 A 元素的浓度为 n_0, B 元素的浓度为 $(1-n_0)$, 于是初始 (时间 $t=0$) 条件是：膜中 $x=0, n=n_0$, 而衬底中 $x>0$, $n=0$(这里的 x 是指向衬底的坐标), 解扩散第二定律的微分方程后得出

$$n(x,t) = [n_0/(\pi Dt)^{1/2}]\exp(-x^2/4Dt) \tag{7.6}$$

即膜 ($x=0$ 处) 中的 A 元素的浓度 (方括号内的值) 和时间的平方根成反比, 不断地随时间而下降; 衬底 ($x>0$) 中 A 元素的浓度不断地向深处延伸, 延伸范围的平方 (x^2) 和 t 成正比. 根据膜中 A 元素浓度和时间的关系以及衬底中 A 元素延伸范围的平方和时间的关系, 可以从实验上测定扩散系数 D.

薄膜扩散的另一个具体的例子是：在一个很大的二维衬底的中心开始成核长大, 在远离核的地点有稳定的沉积原子流, 此时从远离中心处到中心核的边界 (原子浓度为 0) 会出现原子的扩散流, 由于核很小, 核的长大对大范围衬底上原子浓度的影响可以忽略, 这时候就达到了稳态扩散, 即可以用拉普拉斯方程解得原子浓度随地点的变化. 著名的扩散限制聚集 (DLA) 计算机模拟模型 (见第九章) 实际上已满足稳态扩散条件, 由这个模拟得出的分形 (一种自相似图形) 因此被称为拉普拉斯分形.

实验和理论指出, 固体中的扩散是一个热激活过程, 扩散系数 D 和温度的关系可以表示为

$$D = D_0\exp(-E_{\mathrm{d}}/kT) \tag{7.7}$$

这里的 E_{d} 是扩散激活能, $D_0 = c\nu_0 a^2$, 这里的 c 在一维、二维、三维情况下分别为 1/2、1/4、1/6 (分别表示有 2、4、6 个扩散方向), ν_0 是空位旁原子或间隙原子的振动频率或尝试频率, 它表示原子每秒钟尝试迁移的次数, a 是原子迁移一次经过的距离.

固体中扩散的微观机制主要有两种：空位机制和间隙原子机制. 前者适用于基体自身原子和替代合金原子, 后者适用于间隙自身原子和间隙合金原子, 在密堆

积金属中由于自身原子和替代合金原子的原子半径较大, 它们一般不能进入间隙位置. 它们要扩散, 必须等待最近邻出现空位后和空位交换位置. 此时扩散激活能由空位形成能和空位迁移能组成. 因为原子遇到空位的概率等于空位浓度, 即和 $\exp(-E_{\mathrm{f}}/kT)$ 成正比, 这里的 E_{f} 是空位形成能, 而原子和空位交换位置的概率和 $\exp(-E_{\mathrm{m}}/kT)$ 成正比, 即和通过热涨落获得 E_{m} 能量的概率成正比, 这里的 E_{m} 是空位迁移能. 因此, 扩散激活能 E_{d} 等于空位形成能 E_{f} 和空位迁移能 E_{m} 之和. 此时扩散系数 D 和温度的关系可以表示为

$$D = D_0 \exp[-(E_{\mathrm{f}} + E_{\mathrm{m}})/kT] \tag{7.8}$$

间隙原子的迁移和 $\exp(-E'_{\mathrm{m}}/kT)$ 成正比, 即和通过热涨落获得 E'_{m} 能量的概率成正比, 这里的 E'_{m} 是间隙原子迁移能. 因为间隙原子近邻的间隙中一般没有间隙原子, 它们可以随时接纳间隙原子, 因此, 扩散激活能直接等于间隙原子迁移能 E'_{m}. 此时扩散系数 D 和温度的关系可以表示为

$$D = D_0 \exp(-E'_{\mathrm{m}}/kT) \tag{7.9}$$

7.2 短路扩散

除了原子在晶体点阵中的扩散之外, 原子还可以沿多晶薄膜中的晶粒边界和穿过薄膜的位错芯沿垂直薄膜的方向扩散, 沿晶粒边界和位错芯扩散的激活能比晶体点阵中的扩散激活能显著地小, 因此在低温下沿晶粒边界和位错芯的扩散要快得多, 它们被统称为短路扩散. 但是沿晶粒边界和位错芯扩散的范围比点阵扩散范围小得多. 图 7.1 是薄膜中短路扩散的简图[1], 图中设方形晶粒的边长为 l, 晶粒边界的宽度为 δ, 穿过薄膜的位错密度为 ρ_{d}, 位错芯的面积为 A_{d}, 一般认为 $\delta = 0.5 \sim 1.0\mathrm{nm}$, $A_{\mathrm{d}} = (0.2 \sim 0.3\mathrm{nm})^2$. 三种情形下单位时间通过 l^2 面积垂直薄膜的原子或点缺陷的数目分别为

$$l^2 J_{\mathrm{b}} = l^2 D_{\mathrm{b}} (\delta n/\delta x)_{\mathrm{b}} \tag{7.10}$$

$$l^2 J_{\mathrm{g}} = l\delta D_{\mathrm{g}} (\delta n/\delta x)_{\mathrm{g}} \tag{7.11}$$

$$l^2 J_{\mathrm{d}} = A_{\mathrm{d}} \rho_{\mathrm{d}} l^2 D_{\mathrm{d}} (\delta n/\delta x)_{\mathrm{d}} \tag{7.12}$$

这里的下标 b、g 和 d 分别代表点阵、晶粒边界和位错芯, $l\delta$ 是 l^2 面积中晶粒边界的面积近似值, $\rho_{\mathrm{d}} l^2$ 是 l^2 面积中位错的数目, 乘以 A_{d} 后就是 l^2 面积中位错芯的面积.

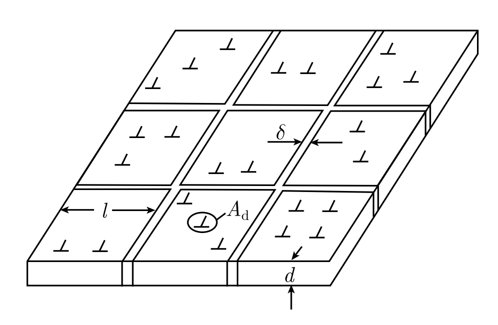


图 7.1　薄膜 (厚度为 d) 中的短路扩散

根据面心立方金属中得到的实验数据, 归纳出以下扩散系数的经验表达式：

$$D_{\mathrm{b}} = 0.5\exp(-17.0T_{\mathrm{m}}/T) \qquad (\text{单位 cm}^2/\text{s})$$

$$\delta D_{\mathrm{g}} = 1.5\times 10^{-8}\exp(-8.9T_{\mathrm{m}}/T) \qquad (\text{单位 cm}^3/\text{s})$$

$$A_{\mathrm{d}}D_{\mathrm{d}} = 5.3\times 10^{-15}\exp(-12.5T_{\mathrm{m}}/T) \qquad (\text{单位 cm}^4/\text{s})$$

这里的 T_{m} 是以绝对温度 K 为单位的金属的熔点. 需要指出的是, 以上经验式中得出的激活能的单位可以是 kcal/mol, 例如体扩散激活能的值是 $17.0RT_{\mathrm{m}}$(kcal/mol), 这里的 R(=0.00199kcal/mol) 是气体常数. 以 Au 为例, 它的熔点是 1336K, 得到扩散激活能的值是 17.0×0.00199×1336=45.2kcal/mol, 由 23kcal/mol=1eV/原子, 得到 Au 的自扩散激活能的值是 1.96eV/原子, 后一单位适用于 (7.7) 式, 因为式中用了玻尔兹曼常量 k 而不用气体常数 R(两者差一个阿伏伽德罗常量).

一般金属多晶薄膜中晶粒尺寸很小, 如以 $l = 1\mu\mathrm{m}$ 为例, 当 $T/T_{\mathrm{m}} = 0.3 \sim 0.6$ 时晶粒边界扩散比晶体点阵扩散显著得多 (与总的扩散流量进行比较). 因此在低温下, 原子先沿晶粒边界扩散再从晶粒边界向两侧的晶粒点阵扩散. 但当温度更高时情况有所不同, 如图 7.2 所示[2], (a)、(b) 和 (c) 分别表示高温、中温和低温三种情形, 高温下两者的差别已经很小. 但是, 由于晶粒边界扩散比晶体点阵扩散的范围小得多, 与扩散总量相比, 高温下晶体点阵扩散愈来愈重要.

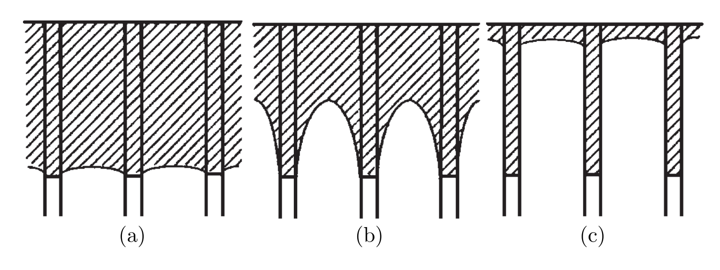


图 7.2　高温 (a)、中温 (b) 和低温 (c) 下晶粒边界扩散和点阵扩散的比较

在单晶衬底上生长良好的外延薄膜中没有晶粒边界, 短路扩散主要沿位错芯进行, 当位错密度超过 $10^8/\text{cm}^2$, T/T_m=0.3 时, 位错芯短路扩散是主要的. 而 $T/T_\text{m}=0.5$ 时, 需要位错密度超过 $10^{10}/\text{cm}^2$, 位错芯扩散才能成为主要因素. 一般的外延半导体薄膜中没有晶粒边界, 位错密度也很少, 晶体点阵扩散是主要的.

表 7.1 是一些金属中晶粒边界扩散系数 δD_g 的主要参量：指数函数前面的系数 δD_g0 和激活能 E_g 的数值. 从表可以看出, Cu 在 Al 中的扩散有两套不同的数据. 统一的经验表达式中的数值和实验数值有较大的差别. 但是它们完全可以说明晶粒边界扩散确实是一种短路扩散, 它们的扩散激活能比点阵扩散低得多.

表 7.1 一些金属的晶粒边界扩散系数

扩散元素	基 体	$\delta D_\text{g0}/(\text{cm}^3/\text{s})$	E_g/eV
Cu	Al	4.5×10^{-8}	1.00
		1.8×10^{-10}	0.87
Cu	Al-0.2%Co	2.0×10^{-7}	0.56
Al	Cu	5.1×10^{-7}	0.94
Ag	Cu	1.5×10^{-13}	0.75
^{195}Au	Au	9.0×10^{-10}	1.00
Cr	Au	5.0×10^{-11}	1.09
Au	Ni-0.5%Co	1.4×10^{-10}	1.60
Pt	Cr	5.0×10^{-10}	1.69
^{119}Sn	Sn	5.0×10^{-8}	0.42
Sn	Pb	6.9×10^{-10}	0.62

7.3 半导体晶体中的扩散

半导体 (硅、锗、GaAs 等) 中的扩散和金属中的扩散相比有自己的特点. 半导体具有金刚石结构这样一种敞形结构 (open structure), 而金属具有密堆积结构. 敞形结构中间隙相对较大, 使更多的元素能通过间隙机制进行扩散. 硅具有禁带, 点缺陷在禁带中产生能级, 由掺杂引起的费米能级在禁带中的浮动使点缺陷具有不同的荷电态, 带电点缺陷的浓度也受费米能级的严重影响. 这些特点使硅中的扩散比金属中的扩散复杂得多, 丰富得多.

各种元素在硅中的指数前系数 D_0 和扩散激活能 E_d 可以大体上分为几类 (见表 7.2)：表中间隙 O 以上各元素的扩散系数 D 值相当大, 它们常被称做快扩散元素. 替代 C 以下则被称做慢扩散元素. 快扩散元素常通过间隙机制及其变种分解扩散机制 (下面介绍) 扩散. 慢扩散元素一般通过空位机制扩散. 硅的自扩散 D_0 异常大, 比 III、V 族杂质扩散 D_0 和锗的自扩散 D_0 大两个数量级, 其扩散机制有它的特点. 为了解释 Si 自扩散 D_0 特大, 需要建立形成熵和迁移熵 (见第五章表 5.4) 很

大的模型. 有人认为 Si 中的空位周围原子位移 (弛豫) 严重, 形成扩展空位, 使许多振动模式的频率降低, 使热振动熵显著增大. 有人则认为 Si 自扩散是通过扩展自间隙原子进行的, 这种自扩散原子周围几十个原子的状态类似小液滴, 所以熵很大.

表 7.2　若干元素在硅中的指数前系数 D_0 和扩散激活能 E_d

扩散元素	$D_0/(\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$	E_d/eV
H, Li, Na, K, Cu, Fe	$10^{-3}\sim10^{-2}$	0.5~1.0
Ag, Au, Ni, Co	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1.1~2.0
间隙 O	0.2	2.6
替代 C	0.3	2.9
III 族, V 族	10	3.5~4.2
Si 自扩散	10^3	4.7~5.1
Ge 自扩散	10	3.0~3.1

分解扩散机制适用于 Au、Ni、Cu 等既可在间隙又可在替代位置停留的杂质原子. 处在间隙的原子很快扩散走以后, 靠以下分解过程产生间隙原子 (以 Au 为例)：

$$\mathrm{Au_s} \rightarrow \mathrm{Au_i} + \mathrm{V}$$

这里的下标 s 和 i 分别是替代和间隙位置, V 是空位. 因此, 分解扩散就是替代位置上的杂质原子分解为间隙杂质原子和空位后, 以间隙机制进行的扩散. 但是分解过程产生的过饱和空位也需要扩散出去, 否则空位会和间隙原子结合成替代杂质原子. 分解扩散整个过程受到过饱和空位扩散的控制, 但比常规的空位机制 (通过平衡空位浓度的扩散) 还是快很多.

计算点缺陷形成能和形成熵以及迁移能和迁移熵的要点是：结合硅的晶体结构确定具体组态. 例如, 对间隙原子来说, 要分别计算四面体 T 间隙和六角 H 间隙 (见第五章 5.2 节) 上的间隙原子的形成能和熵, 进行比较后确定谁是自由能最低的平衡组态, 自由能较高者, 可以认为是迁移过程上的鞍点状态, 鞍点状态可用来确定迁移能和迁移熵的下限, 例如从图 5.4(a) 中心的 T 沿 0A 到 H(鞍点状态), 再到下一个 T 位置等. 但实际上从 T 到 H 经过原子面 7, 这时间隙原子和原子面 7 上三个 b 原子的距离小于 H 位置上的原子和六个近邻原子 (三个 b、三个 C) 的距离, 因此原子面 7 处可能是更高的鞍点状态.

扩散可以引起应变、位错和沉淀. 例如, 杂质原子不论在替代位置或间隙位置, 近邻原子数都是 4. 杂质原子在配位数等于 4 时的半径称四面体半径 (或共价半径). 硅原子半径及硅四面体间隙的半径都是 0.1176nm. 杂质原子的四面体半径和硅原子半径不同时会引起晶格应变, 如掺 B 达 $5.5\times10^{22}/\mathrm{cm}^3$ 时, 晶格常数将缩小约 0.2%. 扩散后不同深度处杂质浓度不同, 引起不同深度处晶格常数不同, 导致硅片弯曲. 应变能增大到一定程度, 如 B 扩散总量达 $1.5\times10^{16}/\mathrm{cm}^2$, 或 P 扩散总量

达 $4.7\times10^{16}/\mathrm{cm}^2$ 时, 将产生位错. 如同时高浓度扩散 B 和 Ga, 由于 B 比硅原子半径小, Ga 则反过来, 可以显著减小晶格应变而不引起位错等缺陷的产生. 同时扩散 B 和 Ge 或者同时扩散 P 和 As 也有同样的效果. 刃型位错和杂质原子有相互作用, 它能收集杂质原子而形成沉淀如 SiP 等. 利用角分辨达到 10 角秒的双晶 X 射线衍射术、X 射线貌相术和分析电子显微术, 可以对这些应变、缺陷、沉淀粒子进行精细的观测.

7.4 短周期超晶格中的互扩散

短周期超晶格是研究低温互扩散的良好材料. 在 Si/Ge 短周期超晶格中拉曼散射谱比 X 射线衍射对原子的近邻的变化更为灵敏, 因为拉曼散射谱可以直接给出近邻原子对的特征峰, 图 7.3 是 $\mathrm{Si_8Ge_8}$ 超晶格 (8 层 Si、8 层 Ge 交替)657°C 退火不同时间 (最长为几十小时) 后得到的拉曼散射谱[3], 其中频移 $500\mathrm{cm}^{-1}$ 附近有一高一低两个 Si-Si 峰, 随着波数的减小, 依次出现 Si-Ge 峰和 Ge-Ge 峰. 从图可以看到, 对互扩散最敏感的是 Si-Ge 峰, 它在退火时间不长的第二个谱中就有几倍的增长. 其次灵敏的是 Si-Si 峰, 它们随着退火时间的增加而不断地显著增长. 图中最后的谱是提高温度到 780°C 退火 190 分钟后得到的, 其中的 Si-Si 峰已经增长得很高.

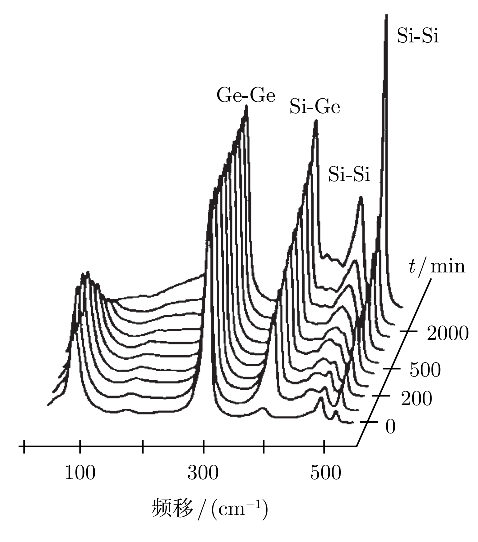


图 7.3 不同时间退火对短周期 Si/Ge 超晶格拉曼散射谱的影响

根据以上结果进行了 $\mathrm{Si_8Ge_8}$ 超晶格中互扩散的模拟计算, 开始时 Si/Ge 界面由两层过渡原子层组成, 每个原子都有一定的概率和最近邻的四个原子之一交换

位置. 由于 Ge 在 Si 中的扩散比 Si 在 Ge 中的扩散慢, 经过一段时间, 超晶格中 100%的 Si 层数减少, 同时 Ge 层已经全部混合进来约 20%的 Si. 再经过一段时间, 超晶格中 100%的 Si 层数减少到一二层, Ge 层已经混合进来近 50%的 Si, 实际上退火已经使 Si_8Ge_8 超晶格转变为 Si/GeSi 超晶格 (图 7.4). 最后, 超晶格转变为均匀的 SiGe 合金层.

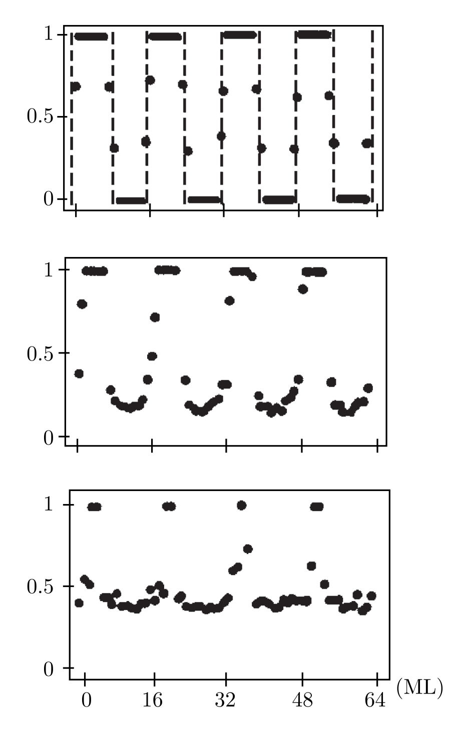


图 7.4　Si_8Ge_8 超晶格互扩散过程的计算机模拟

7.5　反 应 扩 散

两种元素 A 和 B 组成有中间化合物的相图时, 两种元素互扩散过程中会形成化合物层, 经过一定时间保温后扩散偶中可以有一层到几层不同的化合物层. 图 7.5 是形成一层化合物的简单情形[4], 图中的相图说明, A 中可以溶入少量 B 形成 α 固溶体, B 中可以溶入少量 A 形成 β 固溶体, A 和 B 可以形成化合物 γ, 其组分可以在相图 γ 区范围内变化.

当温度 T 升到图中相图的虚线位置 (见图 7.5 中的插图) 开始扩散时, A、B 原子互相固溶入对方形成 α、β 固溶体. 经过一定时间 τ 后化合物 (γ 相) 开始出现, 再经一定时间 t 后 γ 相的厚度达到 X_γ, 此时 γ 相的 B 组分为 C_γ. 但是, 从相图可

以看到, γ 相组分有一定范围, 在 γ、α 界面处和 γ、β 界面处的 γ 相中 B 组分分别为 $C_{\gamma\alpha}$ 和 $C_{\gamma\beta}$, 这里的 $C_{\gamma\beta}$ 略大于 $C_{\gamma\alpha}$(两者的差别由图 7.5 中的相图决定), 即 γ 相中存在浓度梯度. $C_{\gamma\alpha}$ 略小于相图给出的平衡浓度 $C_{\gamma\alpha0}$, $C_{\gamma\beta}$ 略大于相图给出的平衡浓度 $C_{\gamma\beta0}$, 此时 γ、α 界面处 α 相的 A 组分为 C_α. 它和 γ 相的 $C_{\gamma\alpha}$ 处于准平衡状态, 类似地 β 相中 A 组分 C_β 和 γ 相中 B 组分 $C_{\gamma\beta}$ 处于准平衡状态. 于是 A 元素在此扩散系统中的分布如图所示, 在 α 相中 A 元素 (自左至界面) 浓度逐渐减小, 在界面右侧浓度跃变至 C_γ, 在 γ 相中 C_γ 的变化很小. 到了 β 相界面右侧, C 再次突降为 C_β, 在 β 相中, A 浓度 C_β 继续不断地随离界面距离的增大而缓慢下降.

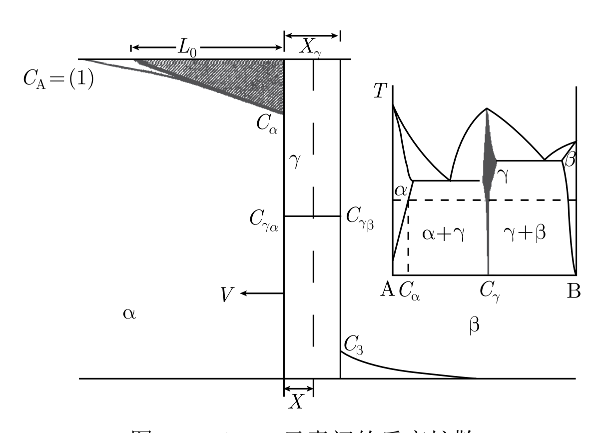


图 7.5 A、B 元素间的反应扩散

从上述 A 元素浓度的分布图可以得出, A 元素的自左向右的扩散可分为三段, 它们分别位于 α、γ 和 β 相内. 类似地, B 元素将在三个相内发生自右向左的扩散. 实验研究得出在金属和 Si 组成的扩散偶中一种元素的扩散速率超过另一种元素, 在形成 Co_2Si、Ni_2Si、Pt_2Si 的 Co/Si、Ni/Si、Pt/Si 扩散偶中, 金属是主要的扩散元素, 在形成 FeSi、$MoSi_2$、WSi_2 的 Fe/Si、Mo/Si、W/Si 扩散偶中, Si 是主要的扩散元素. 为了简化, 我们可以认为 A 元素是图 7.5 中所示的系统中的扩散元素. 在 α-γ 界面处 α 相的扩散流 j_1 可以近似表示为

$$j_1 = D_\alpha(1 - C_\alpha)/L_0 \tag{7.13}$$

这里 $(1 - C_\alpha)/L_0$ 是图中所示的 α 相中 A 元素的近似的简化的线性浓度梯度, D_α 是 α 相中 A 的扩散系数.

A 原子越过界面和 B 元素化合成 γ 相的流量 j_2 可以表示为

$$j_2 = K(C_{\gamma\alpha0} - C_{\gamma\alpha}) = K(\Delta C_{\gamma\alpha}) \tag{7.14}$$

这里的 K 是反应系数. 此式表示界面反应速率和 $\Delta C_{\gamma\alpha}$(实际浓度 $C_{\gamma\alpha}$ 偏离相图给

出的平衡浓度 $C_{\gamma\alpha0}$ 的值 $C_{\gamma\alpha0}-C_{\gamma\alpha}$) 成正比. γ 相中 A 原子的扩散流 j_3 可以表示为

$$j_3=D_\gamma\Delta C_\gamma/X_\gamma=D_\gamma(C_{\gamma\alpha}-C_{\gamma\beta})/X_\gamma \tag{7.15}$$

这里的 $\Delta C_\gamma=C_{\gamma\alpha}-C_{\gamma\beta}$ 是 γ 相中两侧的浓度差, X_γ 是 γ 相的厚度, D_γ 是 γ 相中 A 元素的扩散系数.

γ 相厚度的增大主要依赖于反应流 j_2 大, 还是扩散流 j_3 大, 如果 $j_3>j_2$, X_γ 的增大由反应流 j_2 决定, 因为反应进入 γ 相的 A 原子可以很快扩散到 γ 相的右侧, 使 γ 相左侧界面不断等待着和 A 原子反应 (实际浓度 $C_{\gamma\alpha}$ 略小于相图给出的平衡浓度 $C_{\gamma\alpha0}$). 如果反过来 $j_3<j_2$, 则 γ 相左侧 A 原子会积累起来, 从而推迟和 α 相中过来的 A 原子的反应, 也就是说, 需要等待 A 原子扩散到 γ 相右侧, 从而使 γ 相左侧界面上有足够的反应地点允许 A 原子进来反应. 前面的扩散流大于反应流的情形被称为反应控制过程, 后面的扩散流小于反应流的情形被称为扩散控制过程. 这就是说, 在一个流水线过程中最慢的瓶颈过程是控制过程.

这两种控制过程中 γ 相随时间 t 的增厚规律是不同的. 在反应控制过程中, γ 相厚度的增大值 ΔX_γ 可以表示为

$$\Delta X_\gamma=j_2\Delta t/N_\gamma=(K\Delta C_{\gamma\alpha}/N_\gamma)\Delta t \tag{7.16}$$

这里的 $j_2\Delta t$ 表示 Δt 时间内越过 α、γ 相边界的 A 原子数, N_γ 是形成单位厚度 γ 相所需的 A 原子数, 积分后得到

$$X_\gamma\propto t \text{ 或 } X_\gamma\propto(t+\tau) \tag{7.17}$$

即 γ 相的厚度和化合物形成的时间 t(τ 是化合物 γ 开始出现的时刻) 有线性关系.

在扩散控制过程中 ΔX_γ 可以表示为

$$\Delta X_\gamma=j_3\Delta t/N_\gamma=[D(C_{\gamma\alpha}-C_{\gamma\beta})/N_\gamma X_\gamma]\Delta t \tag{7.18}$$

积分后得到

$$X_\gamma^2\propto t \text{ 或 } X_\gamma^2\propto(t+\tau) \tag{7.19}$$

即化合物层厚度和时间有抛物线关系 ($X\propto t^{1/2}$). 从上面的简单推导过程可以看出, $t^{1/2}$ 关系的出现是由于 γ 相中的浓度梯度随 γ 相厚度的增大而下降, 使得扩散流愈来愈慢, 成为控制过程. B 元素自右向左的反应扩散可以同样地处理. 因此 γ 相的厚度在图 7.5 上从原来的虚线 (α、β 界面) 向两侧增大, 图中的 V 是 γ 相向 α 相的增厚速率, X 是 A 元素的贡献, X_γ 是 A 和 B 元素共同的贡献.

一般情形下, 反应扩散的起始阶段 γ 相厚度和时间有线形关系, 因为这个阶段的 γ 相厚度 X_γ 很小, γ 相中的浓度梯度 $(C_{\gamma\alpha}-C_{\gamma\beta})/X_\gamma$ 很大, 使扩散流大于反

应流, 因此起始阶段属于反应控制过程. 随着 X_γ 的增大, γ 相中浓度梯度随 X_γ 的增大而不断减小, 经过一定时间后, 扩散流将小于反应流, 过程转变为扩散控制. 如这种转变很快, 反应控制的阶段很短, 实验测得的 γ 相厚度和时间的关系就是抛物线 $t^{1/2}$关系. 如 Co_2Si、Ni_2Si、Pt_2Si 和 FeSi 的生长均为抛物线关系, 而 $MoSi_2$ 的生长为线性关系, WSi_2 的生长中两种关系先后出现.

金属和金属间, 如 Au 和 Al 之间也可以发生反应扩散, 由于它们之间可以形成多种化合物, 开始反应扩散时两者之间形成两种金属间化合物 Au_5Al_2+Au_2Al. 继续的反应扩散产物依赖于两种膜的厚度, 如果 Al 膜厚于 Au 膜, Au 膜耗尽后先形成 Al 和 Au_2Al, 最终形成 Al 和 $AuAl_2$; 如果 Au 膜厚于 Al 膜, 则 Al 膜耗尽后先形成 Au_2Al 和 Au, 后形成 Au_5Al_2 和 Au, 最终形成 Au_4Al 和 Au.

Si 的表面氧化过程也是一种反应扩散过程. 最初的连续氧化层形成后发生的过程有：气氛中的氧输送到 SiO_2 表面, 氧在表面和 SiO_2 中多余的 Si 反应, O 在SiO_2 层中扩散到 SiO_2/Si 界面. 相应的反向过程是 Si 越过 SiO_2/Si 界面和 SiO_2中的多余 O 反应以及 Si 在 SiO_2 层中扩散到 SiO_2 的表面. 图 7.6 是 SiO_2 厚度 d_0和时间 $(t+\tau)$ 的实验曲线[4], 这是坐标经过约化的无量纲的实验结果, 其中的 A和 B 是包含气体传输系数、扩散系数和反应系数的参数, 这样可以将 700～1300°C的结果用统一的曲线表示. 从图可见, 在 t 小的部分是线性关系, 随 t 的增大, 转化为抛物线关系. 图中包括了两种实验结果：一种是干氧氧化 (图中以 O_2 表示), 另一种是湿氧氧化 (图中以 H_2O 表示).

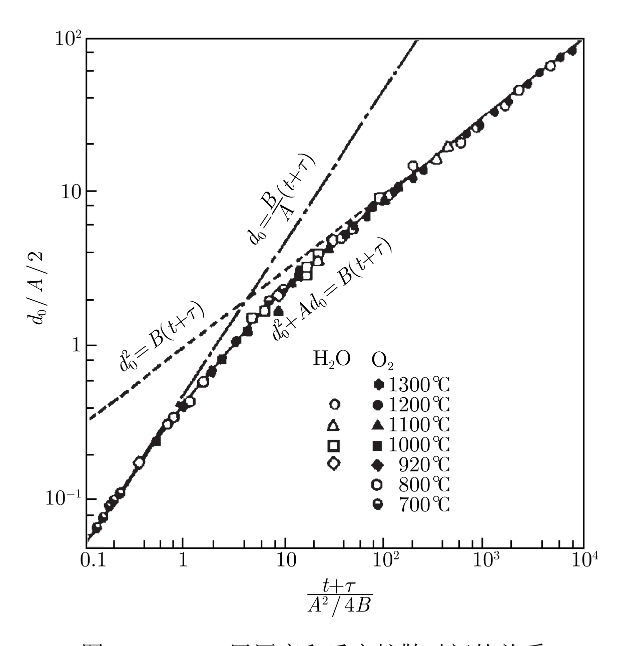


图 7.6 SiO_2 层厚度和反应扩散时间的关系

7.6 表面扩散

表面扩散可以通过增原子迁移和表面空位迁移等机制进行, 前面第五章介绍过表面扩散系数中各参数的计算方法, 主要是通过若干状态的比较计算它们的形成能和迁移能. 计算增原子迁移能的另一种方法是计算迁移路径大量点上增原子的结合能 (吸附能), 如能知道各点上增原子结合能的值, 也可以得到增原子的迁移能.

增原子的结合能作为位置的函数, 可以表示为 $z = f(x, y)$ 的曲面. 图 7.7[5] 是 Brocks 等用第一原理总能计算方法得到的 Si(001)-(2×1) 再构表面元胞上增原子结合能的透视图 (上) 和能量轮廓图 (下). 它的 X 轴通过二聚体 (两个靠近的黑原子), 二聚体在 Y 方向形成链. H 点是链内亚稳的势能谷, M 点是二聚体链外侧沟内的最稳定的能量最低的势能谷 (M 点外围第一轮廓线的能量升高 0.1eV, 再外面的轮廓线的能量间隔是 0.2eV). 它比 H 势能谷低 0.25eV, 鞍点 D 和 B 的能量比 M 点分别高 0.6eV 和 1.0eV. H 位置的增原子要经过一个势垒才能到达 M 位置. 热激活提供的能量可以使增原子跳到相邻的最稳定位置, 但也可以使 H 位置的原子经过 D 点跳到相邻的 H 位置, 此时需要的激活能小于 0.6eV, 是一个快速的扩散通路. 而从 M 点经过 H 点跳到二聚体链另一侧的 M 位置需要的激活能为 0.8eV. 这就是增原子的扩散过程的各向异性. Mo 等[6] 得到 Si(001) 的 E_{d} 为 0.67eV.

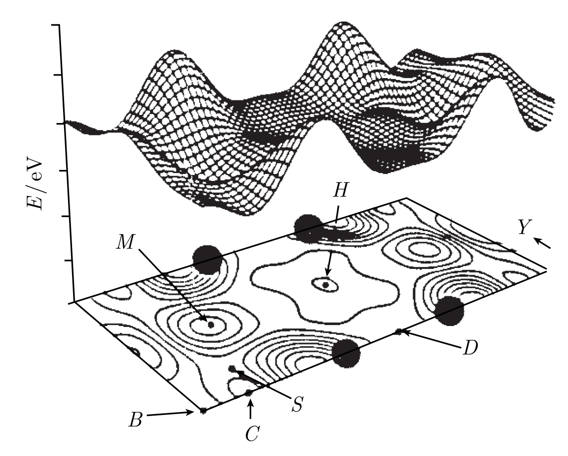


图 7.7 表面上增原子结合能随位置的变化, 透视图 (上) 和能量轮廓图 (下)

7.6.1 表面扩散的替代机制

除了增原子的上述表面迁移的扩散机制, 增原子还可以通过下面的替代机制进行扩散. 如图 7.8 所示, (a) 是面心立方金属 Ir(001) 面上增原子扩散的替换机制, 其中中间的图表示过渡的鞍点状态. (b) 和 (c) 中面心立方金属 (110) 表面形成沿密

排 ⟨110⟩ 方向的沟, 一般沿沟的迁移能(小箭头表示迁移方向) 比越过沟的迁移能显著地低. 但在某些场合可以发生替换机制, 图 7.8(b) 是 Ir 增原子 (110)-(1×1) 表面的越沟 (左图) 替换和沿沟迁移 (右图), 替换的鞍点状态是沟边原子被挤到和 (a)类似的状态, 随后增原子占据原先沟边原子位置, 同时沟边原子进入沟内. 沟边原子进入沟内的位置有两个 (在图中用 × 表示), 图中按箭头 1 方向得到的是 ⟨112⟩方向的扩散, 按箭头 2 方向得到的是 ⟨110⟩ 方向的扩散 (发生得较少). 图 7.8(c) 是Ir 增原子 (110)-(1×2) 表面的沿沟迁移. 这里 1×2 再构表面是通过每两行 ⟨110⟩ 原子列缺损一行原子列后形成的 (见侧视图).

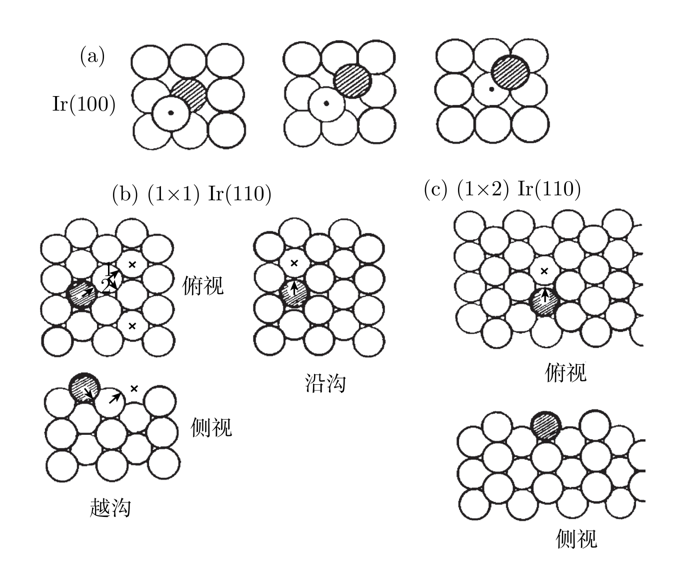


图 7.8 Ir(100) 上增原子替换扩散机制 (a), (110)-(1×1) 面上的越沟替换和沿沟迁移扩散机制 (b) 和 (110)-(1×2) 面上的沿沟扩散机制 (c)

这些结果是用场离子显微镜 (FIM) 直接观察得到的. FIM 还可以测定不同温度 (T) 下增原子的扩散系数 (D), 再根据 $\log D - 1/T$ 的斜率得到扩散激活能. 得到的不同表面不同扩散机制的激活能见表 7.3. 从表上的数据可以看出：(111)-(1×1) 面上的扩散激活能远小于其他表面的激活能, (110)-(1×1) 面上单原子替换激活能比迁移激活能小 0.09eV 左右, 单原子扩散的各个指数前系数 D_0 的差别不大. (110)-(1×1) 面上二聚体的替换激活能比迁移激活能大 0.13eV[7]. 类似地, Ehrlich[8] 得到 Rh 在 Rh(111) 面上的扩散激活能是 0.156eV, Ni 在 Ni(111) 面上的扩散激活能是 0.300eV, Ir 在 Ir(111) 面上的扩散激活能是 0.269eV. Jones 等[9] 得到 Rh 在Rh(111) 面上的扩散激活能是 0.150eV.

表 7.3　Ir 的不同表面不同扩散机制的激活能 E_{d} 和指数前系数 D_0

表　面	方　向	机　制	E_{d}/eV	D_0/(cm^2/s)
(111)-(1×1)	沿 ⟨110⟩	单原子迁移	0.22	8.8×10^{-3}
(001)-(1×1)	沿 ⟨100⟩	单原子替换	0.84	6.6×10^{-2}
(110)-(1×1)	沿 ⟨110⟩	单原子迁移	0.80	4.0×10^{-3}
(110)-(1×1)	沿 ⟨112⟩	单原子替换	0.71	6.0×10^{-2}
(110)-(1×2)	沿 ⟨110⟩	单原子迁移	0.86	1.2×10^{-3}
(110)-(1×1)	沿 ⟨110⟩	二聚体迁移	1.05	3.7×10^{-5}
(110)-(1×1)	沿 ⟨112⟩	二聚体替换	1.18	2.6×10^{-4}

不论何种机制, 原子向等价相邻位置的扩散符合随机行走模型. 不同的是替换机制的步长限于最近邻距离, 而迁移机制的步长可以是最近邻、次近邻、第三近邻距离, 如 Ir(110) 上沿沟扩散的步长为次近邻距离的概率为 14%, 步长为第三近邻距离的概率为 3%, 更大步长的概率为 1%.

(001)-(1×1) 表面上只能观察到图 7.8(a) 所示的沿 ⟨100⟩ 的扩散 (如发生迁移机制, 它应该在 ⟨110⟩ 方向, 因为 ⟨110⟩ 是面心立方金属 (001) 面上的最近邻方向), 所以表 7.3 中只有一组沿 ⟨110⟩ 方向的数据而没有沿 ⟨100⟩ 方向的数据, 这说明替换机制激活能比迁移激活能小很多. (110)-(1×1) 表面上替换机制激活能和迁移机制激活能的差别不大, 因此沿 ⟨110⟩ 迁移和沿 ⟨112⟩ 替换这两个方向的扩散都比较容易观察到, 因此扩散是二维的, 见图 7.8(b). 但再构的 (110)-(1×2) 表面上只能观察到沿 ⟨110⟩ 沟的扩散 (没有沿 ⟨112⟩ 越过沟的扩散), 从图 7.8(c) 可以明显看到：增原子从 (1×2) 表面沟底横向扩散需要经过两个替换, 是很难的, 所以表 7.3 中也只有一组数据, 这说明此时扩散是一维的, 替换激活能比迁移激活能大很多. 还应该指出：替换机制激活能和迁移机制激活能的原子过程不同, 主要是两者的鞍点状态不同.

增原子二聚体的表面扩散机制可以有两种. 在无再构的密排面上, 由于衬底原子和增原子的互作用强, 增原子之间的互作用弱, 二聚体中的单原子分别迁移并且不离开另一原子, 其激活能仅比单原子分别迁移大约 0.1eV, 附加的这个能量主要用来提供迁移过程中增原子键长被拉长之需. 在非密排表面或再构的表面上, 由于增原子之间的互作用强, 二聚体将一起迁移或替换. 表 7.3 中包括了 Ir 二聚体的扩散数据 (最后两行), 迁移激活能比替换激活能低 0.13eV. 和单个增原子在 (110)-(1×1) 表面上迁移激活能反过来比替换激活能高 0.09eV 有所不同 (3 和 4 行).

图 7.9 是增原子二聚体在 (110)-(1×1) 表面的扩散机制: 二聚体协同地沿沟迁移和经过替换而越沟扩散, 后者的方向也可以有两个. 从表 7.3 可见, 二聚体的扩散激活能 E_{d} 大, 指数前系数 D_0 小, 因此它的扩散比单体困难得多.

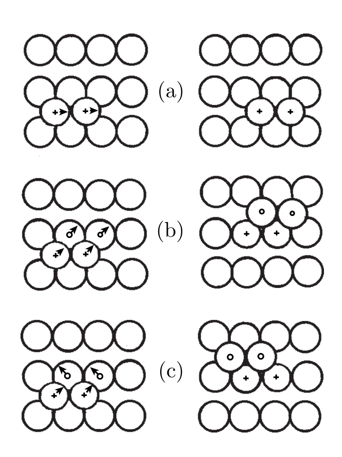


图 7.9 增原子二聚体在 (110)-(1×1) 面上的扩散机制, 沿沟迁移 (a), 越沟替换 (b) 和 (c)

利用 FIM(场离子显微术) 可以直接观察二聚体的解离过程, 从不同温度下二聚体的对数寿命和温度倒数图的斜率, 可以得到二聚体的结合能高达 1.10eV, 这说明增原子二聚体是很稳定的. 除了 Ir, 用 FIM 研究的贵金属还有 Pt 等. 此外, 还研究了不同贵金属之间的表面互扩散.

增原子形成的三聚体可以有不同的组态：直线状和折线状. 用 FIM 可以研究它们之间的转化. 在 (111) 表面上直线状三聚体和折线状三聚体之比随温度升高而增大, 在 (001) 表面上直线状三聚体和折线状三聚体之比随温度升高而减小.

7.6.2 表面扩散系数

在平衡条件下, 和体扩散系数类似, 表面自扩散系数 D 由下式表示：

$$D = D_0\exp(-E/kT)$$

式中, E 是表面自扩散激活能, $E = E_\mathrm{f} + E_\mathrm{m}$, E_f 是表面空位或增原子的形成能, E_m 是表面空位或增原子的迁移能. 不同表面上自扩散系数的差别主要由扩散激活能 E 决定. 由第五章表 5.3 可知, 铜的 (100) 表面扩散主要通过表面空位机制, (110) 面 $\langle 110\rangle$ 方向的表面扩散主要通过增原子机制, (111) 表面扩散也主要通过增原子机制, 但后者的激活能比前两者显著地大. 和体扩散激活能 (铜的扩散激活能约 46kcal/mol) 相比, 表面扩散激活能要小得多, 因此表面扩散比体扩散快得多.

在足够高的温度下, 表面点缺陷浓度相当大, 如铜 (100)、(110) 表面空位和 (111) 增原子浓度在 1200K 时达到 10^{-2}, 这时两个以上点缺陷可以集合成团并进行扩散.

在薄膜生长过程中很多到达衬底表面的原子一般均先形成增原子, 它们的浓度比平衡增原子的浓度大好几个量级, 因此平衡增原子和表面空位的作用可以忽

略. 此时表面自扩散由迁移能决定, 所有表面扩散基本上都由增原子机制 (迁移或替换) 决定. 增原子迁移的各向异性也对增原子的运动有重要的作用, 例如增原子在 (110) 面上的各向异性迁移对薄膜成核过程就有很大影响, 例如由于各向异性形成了很多和 (110) 面上沟道平行的细长的晶核 (见第十一章).

在足够高的温度下增原子有较大的概率获得更多的激活能, 使它不仅能越过鞍点 (图 7.10 中的路径 1), 还可以攀登势能峰并进行长距离的位移 (图 7.10 中的路径 2)[10], 此时 D_0 式中的 a 远远超过相邻平衡位置距离.

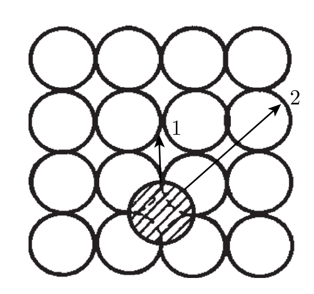


图 7.10　高温下表面增原子的近程迁移 (1) 和远程迁移 (2)

以上的讨论实际上局限于 “光滑” 表面. 所谓 “光滑” 表面是指由台面、单原子台阶、扭折组成的带有浓度不太大的空位和增原子的表面. 随着温度的升高, “光滑” 表面可转化为 “粗糙” 表面. 用 Monte-Carlo 方法近似计算出简单立方晶体中 “光滑” 表面到 “粗糙” 表面的转变指标是 $kT_{\mathrm{c}}/\varepsilon = 0.64$, 这里的 ε 是高温下的键能. 当 $T > T_{\mathrm{c}}$ 时, 表面的台面–台阶–扭折结构已不能辨认, 表面由高高低低、参差不齐的原子团、原子串和增原子组成. 在这种 “粗糙” 表面上增原子和原子团扩散几步就和其他原子团合并. 同时, 可从大原子团中分离出少数原子组成的小原子团或增原子, 以保持 “粗糙” 表面的动态平衡.

7.6.3　增原子落下表面台阶的势垒

如前所述, 表面上一般都有台阶, 台阶近旁增原子的势垒可以用图 7.11 表示, 它说明 a 处增原子要从上台面掉到 c 处会遇到一个高的势垒, 而下台面 b 处的增原子迁移到 c 处遇到的势垒要低得多. 目前文献上把前一高势垒称为 Schwoebel 势垒[11]. 它的产生是由于从 a 处到 c 处需要经过一个近邻较少或更远 (和 b 处到 c 处相比) 的鞍点状态. 这样, 从台阶近旁掉下的势垒超过台面上的扩散势垒, 相应地从台阶近旁掉下的概率会显著减小. FIM 已经观察到上台面的增原子会从台阶近旁反射到台面继续扩散. 因此, 即使从热力学上看可以满足逐层生长条件时也会由于这种高势垒的动理学效应而发生岛状生长. 台阶近旁还可以发生如图 7.12 所示的替换过程, 如图中 d 处原子不从 e 处跳下, 而是把 e 原子挤开使 d 原子下降.

这种替换过程的后果和从台阶边沿掉落过程的效果一样, 关键是哪一种机制的势垒低.

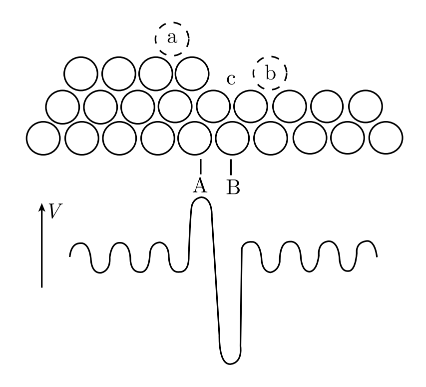


图 7.11 台阶近旁增原子的势垒

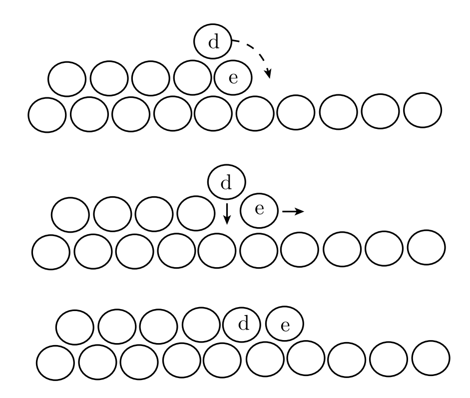


图 7.12 台阶近旁增原子的跌落 (上) 和替换 (中、下) 机制

7.7 表面扩散的实验研究方法

7.7.1 超高真空扫描隧道显微镜 (STM) 直接观测法

利用近几年来发展起来的超高真空扫描隧道显微镜 (STM) 可以测定单晶衬底上的成核过程, 图 7.13[12] 是 23~160K 下, 覆盖度为 4.2×10^{-3} 单原子层时测得的岛密度, 其中 110~160K 范围内岛密度随温度的升高而下降. 用 Monte Carlo 方法对单晶衬底上成核过程进行模拟, 选用不同的增原子扩散激活能 $E_{\rm m}$ 和横向振动频率 ν_0, 得出图中的三条虚线 (点线、划线和点划线的 $E_{\rm m}$ 和 ν_0 分别为 0.26eV, 5×10^{12}/s; 0.24eV, 6×10^{11}/s 和 0.28eV, 4×10^{13}/s), 和实验结果 (实线) 比较后可以得出: $E_{\rm m}$ 和 ν_0 分别为 0.26eV, 5×10^{12}/s. 这是能确定 $E_{\rm m}$ 和 ν_0 的一种新方法.

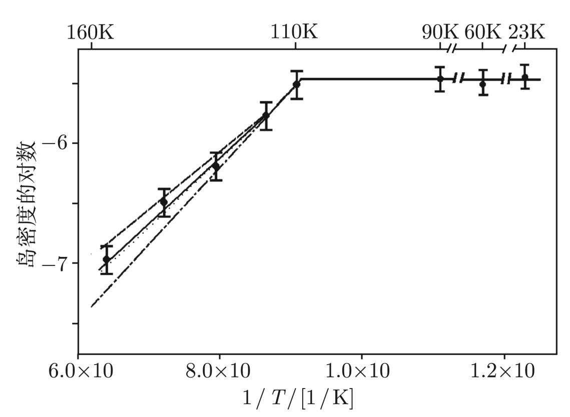


图 7.13　由岛密度的温度关系的实验和理论比较得到扩散激活能和横向振动频率

利用 STM 的原子跟踪方法[13] 在增原子或增原子对的近旁一个非常小的范围内扫描, 可以跟踪增原子或增原子对的每一步跳动, 图 7.14(a) 是 65°C 和 128°C 下

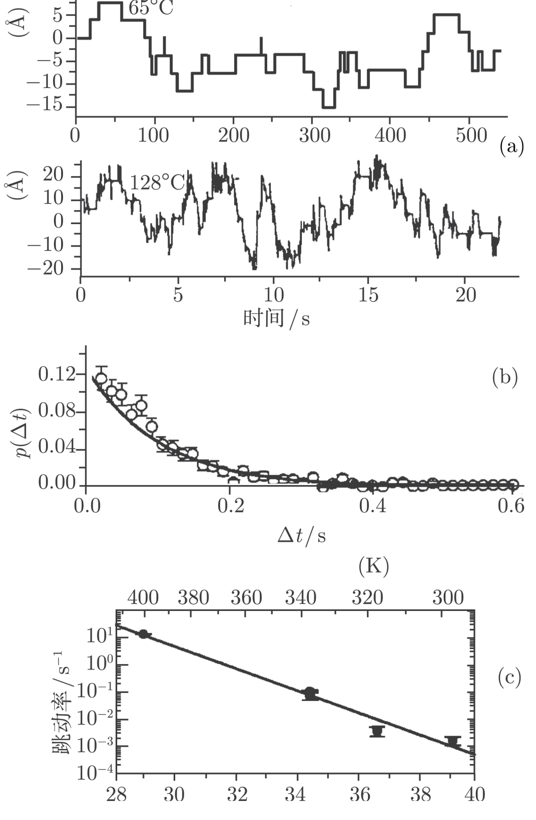


图 7.14　65°C 和 128°C 下 Si 原子对沿 Si(100) 二聚体链的位置–时间关系 (a), 128°C 下暂留时间 (Δt) 的概率分布曲线 (b) 和跳动率–温度的双对数曲线 (c)

Si(100) 二聚体链上 Si 增原子对沿链随机跳动的两条位置–时间曲线, (b) 是 128°C 下的暂留时间 Δt 的概率分布曲线, 由此曲线可以确定每个地点的平均暂留时间 τ 为 0.107s, $1/\tau$ 就是跳动率. 图 7.14(c) 是不同温度下 $\ln(1/\tau)$ 和 $1/kT$ 的关系曲线, 根据 $1/\tau = \nu_0 \exp(E_{\rm m}/kT)$, 由它的斜率和截距能确定 $E_{\rm m}$ 和 ν_0 的值分别为 0.94eV 和 $10^{12.8}$/s. 以上两种 STM 方法得出的结果和经典的场离子显微镜 (FIM) 得出的结果一致, 但 STM 的应用范围更广泛, 因此近年来用这种方法得到了许多重要的结果 (见第十章和第十一章).

7.7.2 场离子显微镜直接观测法

利用场离子显微镜进行观察是观察表面缺陷和表面扩散的经典研究方法. 在高真空中难熔金属针尖表面上突出处的强电场使氦原子电离并加速后打到荧光屏上成像, 直接测量荧光屏上孤立的亮点 (增原子的像) 经不同时间后的平均平方位移, 从平均平方位移–时间直线关系的斜率可以得到扩散系数 D, 再从 $\ln D$ 和 $1/T$ 的关系得到迁移能和指数前系数. 表 7.3 中 Ir 的不同表面的激活能 $E_{\rm d}$ 和指数前系数 D_0 就是这样得到的.

利用场发射透射扫描电镜和高分辨透射电镜也可以直接观察轻元素薄膜上单个重原子 (铀、钍、银) 在表面上的迁移过程.

7.7.3 浓度梯度法

将示踪原子覆盖表面的一半, 升温扩散后测量示踪原子的浓度–距离曲线, 可以得到不同温度下的表面扩散系数, 经处理后得到表面扩散激活能和 D_0.

在气相沉积示踪原子的条件下, 由于存在大量过饱和增原子, 由上述方法测得表面扩散系数后得到的激活能是增原子迁移能.

7.7.4 表面张力引起的表面扩散

表面曲率不同会引起点缺陷化学势的不同, 使点缺陷从化学势高处流向化学势低处, 从而引起表面外形的变化, 例如使表面尖锐刻痕变钝, 使接触的颗粒烧结变形, 使散在基底上的小颗粒聚成大颗粒, 使抛光多晶表面出现晶粒间界的热沟槽等等. 定量测定这些变化的过程, 也可以确定表面扩散系数. 这种方法虽然是一种间接的方法, 但是它不需要上述特殊的设备与手段, 并且和实际问题的联系比较直接.

曲率半径不同引起的表面扩散还可以用点缺陷浓度和曲率半径有关来说明, 表面点缺陷浓度和曲率半径的关系是: 和曲率半径为无限大 (平面) 时的浓度相比, 表面为凹面, 表面空位浓度大于平的表面的空位浓度, 而凹面增原子浓度小于平面增原子浓度. 表面为凸面时的情况相反. 如果表面凸凹不平, 凹处表面空位流向凸处, 凸处增原子流向凹处, 使表面变平.

7.8 电 迁 移

电迁移过程是导线中高电流密度引起的原子的定向扩散过程[4]. 电迁移是集成电路中引起器件失效的一个重要原因, 因此这一现象引起了广泛的研究, 人们已采取了一些有效措施抑止它对器件寿命的影响.

如图 7.15(a) 所示, 在高达 $10^5\mathrm{A/cm^2}$ 的集成电路亚微米尺寸的导线中 (常规导线中这样高的电流足以使导线熔化, 集成电路中由于薄导线的散热条件良好, 只引起较大的温升), 电子流在原子热扰动引起的散射过程中将动量传给原子, 使原子发生从负极向正极方向的迁移运动. 这种迁移主要来自动理学效应, 它和常规的浓度梯度驱动下的扩散不同, 浓度梯度可以归结为化学势的不同, 因此常规扩散是一种热力学效应.

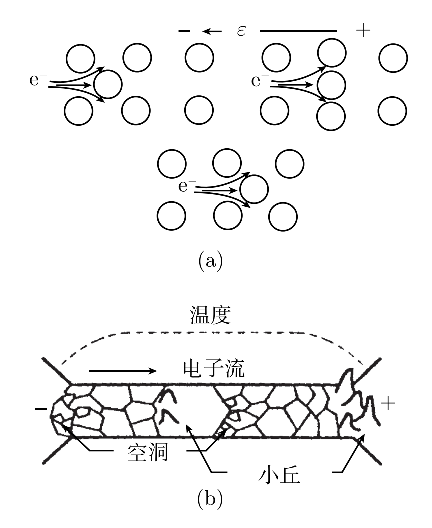


图 7.15　电迁移机制 (a), 由晶粒和温度的不均匀性分别引起的空洞和小丘 (b)

发生电迁移的导线一般是多晶, 电迁移优先在晶粒边界上进行. 实验得出, 电迁移的激活能为 0.5~0.8eV, 比 Al 的点阵扩散激活能 1.4eV 小得多. 在这种情形下, 如图 7.15(b) 所示, 导线中晶粒度的不均匀性将引起扩散原子流在大晶粒的前缘积累起来, 因为原子在小晶粒处流量大, 进入无晶粒边界的大晶粒后原子流突然下降. 积累的原子流引起薄膜中出现压应力, 为了松弛此应力, 在大晶粒的前缘向上长出小丘, 图 7.16 是这种小丘的扫描电子显微镜照片[14]. 从图 7.15 还可看到, 中间大晶粒的右侧小晶粒区出现空洞, 这是由于空洞附近向右的原子流 (沿晶粒边界) 突然增大, 而从大晶粒来的原子流很小所引起的. 图 7.15(b) 上方虚线表示温升, 在负电极和正电极区由于电流密度低, 导致温升小, 于是在负电极右侧有正的

温度梯度, 而在正电极左侧有负的温度梯度, 温度的差别也引起扩散原子流的差别, 使负电极右侧出现空洞, 而在正电极左侧出现小丘. 正是空洞的不断扩大导致导线断开, 使器件失效. 温升的不均匀还可以来自局部地点散热条件不好 (如导线与衬底热接触不好等), 这些地区也会引起空洞或小丘.

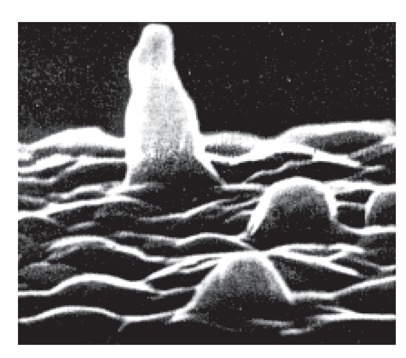


图 7.16 电迁移引起的导线上的小丘

在 Al 线中增加少量 Cu(约 1%) 可以使 Al 的晶粒边界扩散减慢, 使导线的寿命延长约一个量极. 用电子束蒸发方法制备的竹节状亚微米 Al 线也可以阻止沿 Al 线的晶粒边界扩散原子流 (晶粒边界和原子流向垂直). 用介电膜覆盖 Al 线可以抑制表面小丘的生长, 使电子迁移减弱. 近年来为了提高集成电路的速度已经开始以 Cu 线代替 Al 线 (前者的电阻率小), Cu 比 Al 有更高的耐电迁移能力.

参 考 文 献

[1] Balluffi R W, Blakely J M. Thin Solid Films, 1975, 25: 363.
[2] Harrison L G. Trans. Faraday Soc., 1961, 57: 1191.
[3] Schorer R, et al. Phys. Rev. B, 1991, 44: 1772.
[4] Ohring M. The Materials Science of Thin Films. Chapter 8. Boston: Academic Press, 1992.
[5] Brocks G, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 1729.
[6] Mo Y M, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 1998.
[7] Chen C L , Tsong T T. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 1610; Tsong T T, Chen C L. Phys. Rev. B, 1991, 43: 2007.
[8] Ehrlich G. Surf. Sci., 1991, 246: 1.
[9] Jones G W, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 3317.
[10] 吴自勤. 物理, 1982, 11: 57.
[11] Schwoebel R L, Shipsey E J. J Appl. Phys, 1966, 37: 3682.
[12] Bott M, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 1304.
[13] Swartzentruber B S. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 459.
[14] Obring M, Rosenberg R. J. Appl. Phys, 1971, 47: 5671.

第八章　薄膜的成核长大热力学

在一般的薄膜生长条件下, 从气相沉积到衬底的原子会在衬底上相互聚集在一起成核长大. 成核长大的驱动力来自固相自由能比气相自由能低, 气相的过饱和度愈高, 自由能的降低 $\Delta\mu$ 愈显著. 在过饱和度以 P/P_0(P 气相压强, P_0 平衡气相压强) 表示时, 凝聚引起的自由能的降低 $\Delta\mu = kT\ln(P/P_0)$. 但晶核形成的表面和界面能使自由能升高. 这两方面的因素使晶核的自由能先随核的增大而上升, 它达到峰值后随核的增大而下降. 薄膜的成核长大热力学主要讨论有关因素对晶核自由能变化的影响以及由此引起的薄膜生长的三种模式. 为了和体相内新相的成核长大进行比较, 先考虑经典的成核长大理论.

8.1　体相中均匀成核[1, 2]

在一定的过冷度下, 固相或液相的自由能比气相的自由能低, 气相中形成半径为 r 的球状固相或液相核时引起体系的自由能的改变 $\mathrm{d}\phi$ 为

$$\mathrm{d}\phi = -(4\pi r^3/3\Omega)\Delta\mu + 4\pi r^2\alpha \tag{8.1}$$

这里的 Ω 是原子体积, $\Delta\mu$ 是一个原子由气相转变为固相或液相引起的自由能的降低值, α 是比界面能. 上式第一项是形成体积为 $4\pi r^3/3$ 的晶核引起的自由能的降低, 第二项是形成面积为 $4\pi r^2$ 的界面引起的自由能的升高.

图 8.1 是 $\mathrm{d}\phi$ 随 r 而变化的曲线, 由于自由能降低的第一项随 r^3 而变化, 自由能增加的第二项随 r^2 而变化, $\mathrm{d}\phi$ 一开始随 r 而增大, 在临界半径 r_c 处达到极大, 此时的自由能为 $\mathrm{d}\phi_\mathrm{c}$, 它被称为成核功. r 小于临界半径 r_c 时体自由能的降低还赶不上界面引起的自由能的升高. r 大于临界半径 r_c 后情形相反, 随 r 的增大, $\mathrm{d}\phi$ 迅速下降.

很容易从 $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}r=0$ 计算出临界晶核的半径为

$$r_\mathrm{c} = 2\Omega\alpha/\Delta\mu \tag{8.2}$$

由此式可见, 临界晶核半径和 $\Delta\mu$ 成反比. 相应的成核功 $\mathrm{d}\phi_\mathrm{c}$ 为

$$\mathrm{d}\phi_\mathrm{c} = (16\pi/3)\Omega^2\alpha^3/\Delta\mu^2 \tag{8.3}$$

由此式可见, 成核功和 $\Delta\mu$ 的平方成反比. 成核率 (单位时间单位气相体积内成核数) 和获得成核功的概率成正比, 即和 $\exp(-\mathrm{d}\phi_c/kT)$ 成正比. 要使成核率增大, 必须使 $\mathrm{d}\phi_c$ 减小, 也就是使过冷度增大 (使 $\Delta\mu$ 增大).

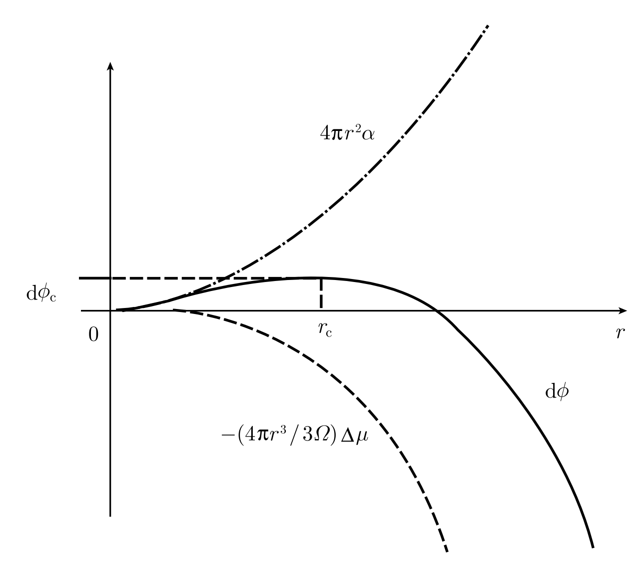


图 8.1 形成半径为 r 的球状核时自由能的变化

如果晶态核是多面体, 例如核的外形是尺寸为 L 的立方体, 则

$$\mathrm{d}\phi = -(L^3/\Omega)\Delta\mu + 6L^2\alpha \tag{8.4}$$

由此计算得到的临界核尺寸 L_c 为

$$L_c = 4\Omega\alpha/\Delta\mu \tag{8.5}$$

而成核功 $\mathrm{d}\phi_c$(从 $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}L = 0$ 算出) 为

$$\mathrm{d}\phi_c = 32\Omega^2\alpha^3/\Delta\mu \tag{8.6}$$

即立方体晶核的成核功 $\mathrm{d}\phi_c$ 的系数比球形晶核增大约一倍, 这是因为立方体晶核的表面积/体积比大于球形核的表面积/体积比, 对自由能的变化不利. 如果晶态核采取接近球形的多面体, 并且这些外形由低表面能的界面组成, 如外形是由{111}、{100}等组成的十四面体, 则多面体的成核功 $\mathrm{d}\phi_c$ 可以比球形核低.

8.2 衬底上的非均匀成核[1, 2]

在已有衬底上成核和上述均匀成核 (homogeneous nucleation) 显著不同, 它被称为非均匀成核 (heterogeneous nucleation). 设衬底 B 上的核 A 呈球冠状 (图 8.2),

球面的曲率半径为 r, 球面和衬底的润湿角为 θ, 则球冠底的半径为 $r\sin\theta$, 球冠高度为 $r(1-\cos\theta)$.

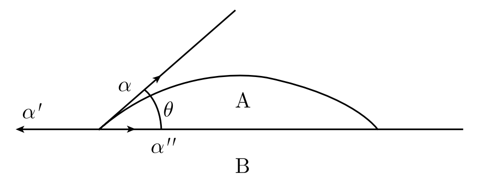


图 8.2　衬底上的球冠状晶核

表面张力和界面张力平衡时有下列关系:

$$\alpha\cos\theta = \alpha' - \alpha'' \tag{8.7}$$

这里 α 是球冠晶核球面的表面张力, α' 是衬底的表面张力, α'' 是晶核和衬底的界面张力. 由图 8.2 可见, 晶核和衬底间的界面面积等于 $\pi r^2\sin^2\theta$, 球冠面积等于 $2\pi r^2(1-\cos\theta) = 2\pi rh$, 球冠体积 V 等于半张角为 θ 的部分球体减去半张角为 θ 的圆锥体, 即

$$\begin{aligned}V &= (4\pi r^3/3)[2\pi(1-\cos\theta)/4\pi] - \pi r^2\sin^2\theta(r\cos\theta/3)\\ &= \pi r^3(2-2\cos\theta-\cos\theta\sin^2\theta)/3\\ &= \pi r^3(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)/3\end{aligned}$$

如以球冠高度 $h = r(1-\cos\theta)$ 代入, 此体积可以表示为 $V = \pi h^2(r-h/3)$.

在给定晶核 (球冠) 体积下, 润湿角 θ 决定球冠的曲率半径以及球冠高度/半径之比 $(h/r = \sin\theta)$, θ 愈小, h/r 愈小, 球冠愈平坦. 很容易计算出球冠核的形成功

$$\mathrm{d}\phi = -(\pi r^3/3\Omega)(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)\Delta\mu - \pi(r\sin\theta)^2(\alpha'-\alpha'') + 2\pi r^2(1-\cos\theta)\alpha \tag{8.8}$$

上式中第一项是成核获得的自由能的降低, 第二项是球冠底面由衬底原来的表面能转化为晶核/衬底界面能引起的自由能变化, 第三项是球冠表面能引起的自由能的增大. 这里自由能的降低的第一项随 r^3 而变化, 第二、第三项随 r^2 而变化, 一般 $\mathrm{d}\phi$ 也开始随 r 而增大, 它也会在临界半径 r_c 处达到极大. 利用 (8.7) 式计算得到

$$\mathrm{d}\phi = -[(\pi r^3/3\Omega)\Delta\mu + \pi r^2\alpha](2-3\cos\theta+\cos^3\theta) \tag{8.9}$$

它在临界半径 $r_\mathrm{c} = 2\Omega\alpha/\Delta\mu$ 处达到下面的成核功 (极大值):

$$\mathrm{d}\phi_c = (16\pi\Omega^2\alpha^3/3\Delta\mu^2)[(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)/4] = (16\pi\Omega^2\alpha^3/3\Delta\mu^2)f(\theta) \tag{8.10}$$

球冠核的临界半径 r_c 和均匀成核时的球核的临界半径相同, 这一点是可以理解的, 因为不论是球核的球面还是球冠核的球面, 它们各点都应处处和气相平衡, 因

此二者的曲率半径是相同的. 球冠核和球核临界功的不同仅在 (8.10) 式中的形状因子 $f(\theta)$(方括号). 完全润湿时, 球冠变为覆盖衬底的单原子层, 此时润湿角 θ=0, cosθ=1, 上式的方括号内的值等于 0, 即成核功等于零. 但这是宏观理论的结果, 下面从微观角度考虑二维成核时, 这仍需要一定的成核功. 完全不润湿时, 球冠趋于球, $\theta = \pi$, $\cos\theta = -1$, 方括号内的值等于 1, 成核功和球核时相同.

成核功形状因子 $f(\theta)$ 随润湿角 θ 变化的曲线见图 8.3. 在衬底上不均匀成核时一般总有一定的润湿角, 由图可见它的成核功比气相中球核的成核功小. θ 愈小, 成核功的降低愈显著. 以上结果说明, 非均匀成核功小于均匀成核功, 减小的程度随 θ 的减小而增大.

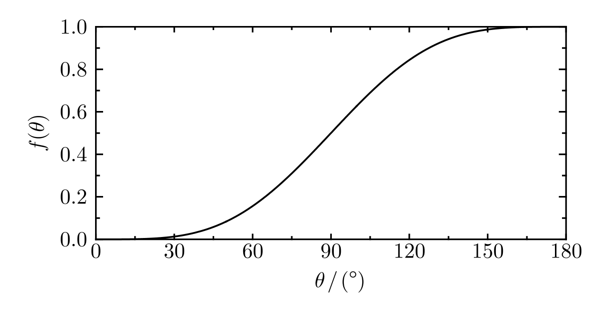


图 8.3　成核功形状因子 $f(\theta)$ 随润湿角 θ 的变化

如果 A 晶核的外形是横向尺寸为 L、高度为 h 的四方柱体, 很容易计算出晶核的形成功[3]

$$\mathrm{d}\phi = -(L^2h/\Omega)\Delta\mu + L^2(\alpha + \alpha'' - \alpha') + 4Lh\alpha \tag{8.11}$$

这里第二项的出现是由于面积为 L^2 的 B 衬底表面 (表面能为 α') 被柱体核的面积为 L^2 的底面 (界面能为 α'') 和上表面 (表面能为 α) 所代替, 第三项来自柱体晶核的侧面面积.

可以把上式中柱体 A 晶核的表面能和 A/B 界面能之和 $\alpha+\alpha''$ 与 B 衬底表面能 α' 之差用 $\Delta\alpha$ 表示, 即

$$\Delta\alpha = \alpha + \alpha'' - \alpha' \tag{8.12}$$

并且把它和黏附自由能 α_{S} 联系起来. 如第一章 1.7 节所述, 黏附自由能 α_{S} 是单位面积晶体和衬底黏附后得到的自由能, 即 $\alpha_{\mathrm{S}} = u_{\mathrm{AB}}/a^2$($u_{\mathrm{AB}}$：A、B 原子之间的键能, a: 简单立方点阵的晶格常数), α_{S} 等于晶体表面能 α 和衬底表面能 α' 之和 $(\alpha+\alpha')$ 减晶核/衬底界面能 α'', 即

$$\alpha_{\mathrm{S}} = \alpha + \alpha' - \alpha'' \tag{8.13}$$

显然, 由 (8.12) 和 (8.13) 式, 得

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_{\mathrm{S}} \tag{8.14}$$

为了得到成核功, 先在柱体核体积不变条件下, 从 $L^2(\alpha+\alpha''-\alpha')+4Lh\alpha$ 得出表面能和界面能极小时柱体的高度宽度比 h/L：

$$h/L = (\alpha+\alpha''-\alpha')/2\alpha = \Delta\alpha/2\alpha \tag{8.15}$$

再从 $\mathrm{d}\phi$ 的表达式 (8.11) 求得晶核的临界尺寸和成核功如下:

$$L_{\mathrm{c}} = 4\varOmega\alpha/\Delta\mu \tag{8.16}$$

$$h_{\mathrm{c}} = 2\varOmega\Delta\alpha/\Delta\mu \tag{8.17}$$

$$\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}} = 16\varOmega^2\alpha^2\Delta\alpha/\Delta\mu^2 \tag{8.18}$$

当 $\Delta\alpha \ll 2\alpha$ 时, $h_{\mathrm{c}} \ll L_{\mathrm{c}}$, 临界核变得十分扁平, 而且成核功 $\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}$ 比均匀成核时立方核的成核功 [(8.6) 式] 小得多.

圆柱体核比四方柱体核在自由能上更加有利, 类似的推导得出晶核的形成功为

$$\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}} = -(\pi r^2 h/\varOmega)\Delta\mu + \pi r^2(\alpha+\alpha''-\alpha') + 2\pi rh\alpha \tag{8.19}$$

这里第二项的出现是由于面积为 πr^2 的衬底表面 (表面能为 α') 被圆柱体核的底面 (界面能为 α'') 和顶面 (表面能为 α) 所代替, 第三项来自圆柱体侧面.

在圆柱体核体积不变条件下, 得出表面能极小时圆柱体的高度直径比 $h/2r$：

$$h/2r = (\alpha+\alpha''-\alpha')/2\alpha = \Delta\alpha/2\alpha \tag{8.20}$$

此式和 (8.15) 式一致 ($2r$ 和 L 相当).

利用此式得出圆柱体核的临界尺寸和成核功如下:

$$2r_{\mathrm{c}} = 4\varOmega\alpha/\Delta\mu \tag{8.21}$$

$$h_{\mathrm{c}} = 2\varOmega\Delta\alpha/\Delta\mu \tag{8.22}$$

$$\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}} = 4\pi\varOmega^2\alpha^2\Delta\alpha/\Delta\mu^2 \tag{8.23}$$

(8.21) 式 ~(8.23) 式和 (8.16) 式 ~(8.18) 式相比, 临界尺寸式子相同, 成核功的系数从四方柱体晶核的 16 减小为圆柱体晶核的 4π, 即圆柱体核的成核功小于四方柱体核的成核功.

同相外延 (A 原子在 A 衬底上成核) 时, 晶核的表面能 α 等于衬底的表面能 α', 晶核和衬底的界面不再存在, 即晶核和衬底的界面能 $\alpha''=0$, $\Delta\alpha$、$h/2r$ 和 θ 均趋于 0. 此时在简单立方点阵衬底上可以形成单原子层的正方二维晶核, 其自由能变化 $\mathrm{d}\phi = (L^2 a/\Omega)\Delta\mu + 4La\alpha$[令 (8.11) 式中的 h 等于晶格常数 a], 这里的 α 是二维晶核周界原子侧向键被断开引起的周界能. 由于使自由能降低的第一项随 L^2 变化, 自由能增加的第二项随 L 变化, $\mathrm{d}\phi$ 一开始随 L 增大, 在临界尺寸 L_c 处达到极大. 这就是说, 在衬底上形成单原子层的二维晶核时, 也需要一定的成核功.

8.3　成核的原子模型[3]

上一节用宏观热力学方法处理了成核问题. 实际情况中过冷度常常很大, 临界核的尺寸可以小到只包含几个原子, 此时从热力学的公式中得到的临界尺寸可能小于或很接近于原子尺寸. 这说明我们还应从原子模型出发考虑成核问题.

先讨论体相中的均匀成核. 成核的最简单的原子模型只考虑最近邻原子间的键能 u_{AA}. 两个 A 原子从气相中凝聚后自由能减少了 u_{AA}, 3 个原子结合时有两种组态：直线或正三角形 (等边三角形), 前者只形成 2 个键, 后者则形成 3 个键, 显然后者更为稳定. 4 个原子结合的最稳定形状是四面体, 此时形成了 6 个键, 5 个原子可形成双四面体, 即四面体的任一正三角形上再放置一个原子. 如果双四面体保持不变, 更多的原子可以在双四面体 6 个正三角面上继续添加上原子, 直到 11 个原子结合成紧凑的结构. 此过程中每加一个原子形成的键数增加 3 个. 再增加 2 个原子到正三角面上, 形成 13 个原子组成的团簇, 具有 33 个键, 但此时形成的结构不够紧凑.

13 个原子组成的团簇可以由密排六角对称面 (由 7 个原子组成) 为基础组成起来. 众所周知, 这种密排六角面在垂直方向上有 ABC 三种位置, 面心立方结构中密堆垛的次序是 ABCABC, 密堆垛六角结构中的次序是 ABAB, 如团簇以 ABC 次序排列, A 和 C 面上 3 个原子组成正三角形, B 面上 7 个原子组成六角形, 则形成 36 个键, 超过了以双四面体逐层外延的 13 个原子组成的团簇的 33 个键, 显然按 ABAB 排列的 13 个原子组成的团簇也具有 36 个键.

团簇中的原子可以不受晶体周期性对于对称素的限制 (晶体中只允许 2, 3, 4, 6 重转动轴存在), 它可以有 5 重转动对称的排列, 实际上 7 个原子组成的团簇可以排在三个面上, 其中中间面上 5 个原子形成正五角形, 五角形上、下的面上各放 1 个原子. 类似地, 13 个原子可以排列成中心原子和 12 顶角原子组成的二十面体. 尽管这样的原子团簇中键长不完全一样 (有两种键长), 但由于总键数达到 42 个, 在一定条件下可以具有最低的自由能, 即比面心立方排列和密堆六角排列的 13 个原子组成的团簇的自由能更低.

晶体中不允许 5 重轴存在, 对此的直观解释是具有 5 重轴对称的图形不能填满整个空间而不留空隙, 相应地具有 5 重对称的团簇不能形成紧密的结构, 因此这种晶核长大后自由能将超过密堆垛结构的自由能, 于是在长大的一定阶段, 具有 5 重对称的结构将转化为晶体允许的面心立方或密堆六角结构.

从最近邻近似得到的团簇稳定性只能比较哪一种组态更稳定, 这种分析还得不到成核功. 在同相外延的原子模型中, 为简单起见, 考虑晶核为四方柱, 其中沿 x, y, z 轴的 A 原子数为 $m \times m \times n = N$, 此时由于 A 晶核和 A 衬底间没有界面, 晶核引起的自由能改变为

$$\mathrm{d}\phi = -N\Delta\mu + 4mn(u_{\mathrm{AA}}/2) = -N\Delta\mu + 2mnu_{\mathrm{AA}} \tag{8.24}$$

这里 $\Delta\mu$ 是一个原子从气相到固相引起的自由能改变, 后一项是柱体晶核四个侧面的表面能 (柱体晶核顶面表面能和原来的 A 衬底的表面能相等), 它们由断开的 $4mn$ 最近邻键进行估计, 其中的 1/2 来自断键引起的表面能分属两个表面.

考虑在 B 衬底上异相成核时, 认为上述 $m \times m \times n = N$ 个 A 原子组成的晶核在 B 衬底上形成, 晶核底面 m^2 个 A 原子和 B 衬底黏附 (外延) 后, 按照第一章 1.7 节所述, 由于 A 晶核表面能 $\alpha = u_{\mathrm{AA}}/2a^2$, A 晶核和 B 衬底的界面能 $\alpha'' = [(u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2 - u_{\mathrm{AB}}]/a^2$, B 衬底表面能 $\alpha' = u_{\mathrm{BB}}/2a^2$, $\Delta\alpha = \alpha + \alpha'' - \alpha' = (u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}})/a^2$, 即在简单立方点阵情况下, 晶核形成功 (8.11) 式在 $L = ma$, $h = na$ 条件下得到

$$\mathrm{d}\phi = -N\Delta\mu + m^2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}}) + 2mnu_{\mathrm{AA}} \tag{8.25}$$

先在 N 不变 (相当于核的体积不变) 的条件下由后二项 $[m^2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}}) + 2mnu_{\mathrm{AA}}$, 即 $m^2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}}) + 2Nu_{\mathrm{AA}}/m]$ 的极小条件 (微商等于零) 得到

$$2m(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}}) - 2Nu_{\mathrm{AA}}/m^2 = 0$$

即得到

$$m^3 = Nu_{\mathrm{AA}}/(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}}) \tag{8.26}$$

再由 $\mathrm{d}\phi$ 极小得到

$$m_{\mathrm{c}} = 2u_{\mathrm{AA}}/\Delta\mu \tag{8.27}$$

$$n_{\mathrm{c}} = 2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}})/\Delta\mu \tag{8.28}$$

$$\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}} = 4u_{\mathrm{AA}}^2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}})/\Delta\mu^2 \tag{8.29}$$

由 (8.27) 式 ~(8.28) 式可以得到临界晶核中的原子数 $N_{\mathrm{c}} = 8u_{\mathrm{AA}}^2(u_{\mathrm{AA}} - u_{\mathrm{AB}})/\Delta\mu^3$. 以上三式 (8.27) 式 ~(8.29) 式和宏观结果 (8.16) 式 ~(8.18) 式一致. 它的好处是便于处理晶核只含有少数几个原子的情况.

8.4 衬底缺陷上成核

晶体表面的缺陷对薄膜成核长大有重要影响, 因为增原子和缺陷的结合能常常大于增原子和完整表面的结合能, 于是, 晶核首先在缺陷处形成.

以面心立方金属的 (111) 面为例, 增原子在此面上只有 3 个最近邻, 它比较容易扩散. 如 (111) 面上有台阶, 台阶边上的增原子有 5 个最近邻, 在扭折 (kink) 处则有 6 个最近邻, 因此增原子有更大概率停留在台阶边和扭折处, 其他增原子扩散到这些增原子近旁后就开始成核. 这就是说, 在衬底的台阶边和扭折处有更大的成核概率, 使邻晶面上出现后面第十一章中要介绍的晶体生长的台阶流动模式. 螺型位错在表面上的露头处带有台阶, 它们对成核长大也有显著的促进作用, 使台阶近旁有较大的成核概率, 形成螺旋生长卷线. 在表面点缺陷 (表面空位或杂质增原子) 近旁也有较大的成核概率.

如果衬底是多晶, 在晶粒间界, 特别是三叉晶界处有较大的成核概率, 三叉晶界有不同的凹陷程度, 我们可以近似地以半角为 φ 的凹陷圆锥表示三叉晶界, 若在三叉 B 晶界上形成一球冠状 A 晶核 (图 8.4), 可以计算出其成核功 $\mathrm{d}\phi_\mathrm{c}$ 为[4]

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\phi_\mathrm{c} &= (16\pi/3)\Omega^2\alpha^3/\Delta\mu\cdot\{[1-\sin(\theta+\varphi)]/2-\cos^2(\theta+\varphi)\cos\theta/4\sin\varphi\}\\ &= (16\pi/3)\Omega^2\alpha^3/\Delta\mu^2 f(\theta,\varphi)\end{aligned} \tag{8.30}$$

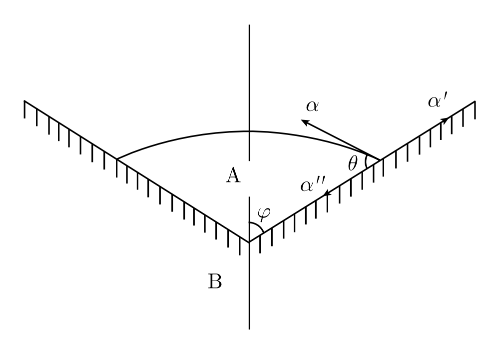


图 8.4 三叉 B 晶界上形成球冠状 A 晶核

当 φ 趋于 90° 时, 此式和 (8.10) 式相等. 大括号内的函数是形状因子 $f(\theta,\varphi)$[5], 它表示在图 8.5 中. 由图可见, 同一润湿角下随 φ 的减少 (三叉晶界凹陷得愈深), 成核功不断下降. 因此, 在三叉晶界处容易成核. 此图可以用来说明非晶态半导体膜的金属诱导晶化现象. 实验得出：非晶态半导体膜和金属多晶膜复合在一起时晶化温度可以降低 300K, 看来晶化是在三叉晶界凹陷处开始的[4].

图 8.5 中还包含了宏观台阶旁成核功的形状因子曲线 (点线), 台阶处的成核功也显著低于平坦面上的成核功, 它可以用来说明金属首先在碱卤化物单晶台阶处成

核, 实验上已经利用这一效应缀饰出碱卤化物单晶的生长卷线. 设宏观台阶的面角为 90°, 如果三叉晶界的 2φ 也等于 $90°(\varphi = 45°)$, 由图 8.5 可见, 三叉晶界的成核功在所有 θ 下都小于宏观台阶处的成核功.

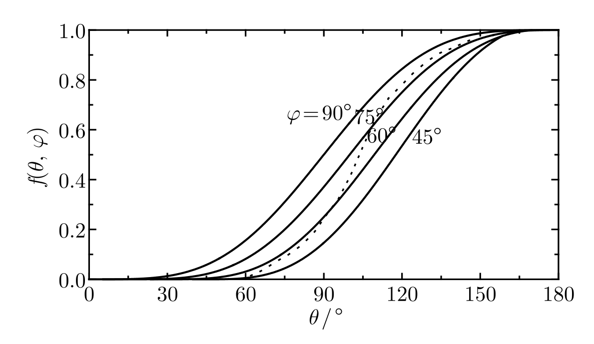


图 8.5　三叉 B 晶界上球冠状 A 晶核的成核功形状因子 $f(\theta,\varphi)$ 随 θ,φ 的变化

8.5　薄膜生长的三种模式

A 原子在 A 衬底上的外延称为同相外延, A 原子在 B 衬底上的外延称为异相外延. 同相外延时在 A 衬底上的 A 原子团簇可以有多种组态, 在温度高、原子容易迁移时, 多种组态会趋向一个最稳定的组态. 以简单立方晶体 (001) 面上沉积原子为例, 如有 4 个沉积原子, 则它们可以排列成一行, 或排列成正方形. 在最近邻近似下, 前者形成 7 个 A–A 原子键 (和衬底形成 4 个键, 沉积原子间形成 3 个键), 后者形成 8 个 A–A 原子键 (和衬底形成 4 个键, 沉积原子间形成 4 个键), 使能量分别降低 $7u_{\mathrm{AA}}$ 或 $8u_{\mathrm{AA}}$(u_{AA}:AA 键能), 因此 4 个原子的正方形组态最为稳定. 类似地可以分析沉积原子数相同条件下一层沉积原子组态和双层 (或多层) 沉积原子组态的稳定性. 如有 8 个沉积原子密排成双层正方形或密排成一层, 此时前者能量降低 $16u_{\mathrm{AA}}$, 后者能量降低 $18u_{\mathrm{AA}}$, 这说明单层密排比双层密排更为稳定. 表 8.1 给出了不同沉积原子数 (N) 下单层密排和双层密排的能量降低值. 从表可以看到, 一层密排时成键数总是大于双层密排时的成键数, 这是一层密排能量上有利的主要原因. 随着沉积原子数的增大, 一层密排组态和双层密排组态的能量降低值的差别也逐渐增大. 所以同质外延时最稳定的生长模式是单层生长而不是多层的岛状生长.

表 8.1　同相外延一层和双层密排的能量降低值 (N：沉积原子数,u_{AA}：AA键能)

N	8	18	32	50	72	98
一层密排	$-18u_{\mathrm{AA}}$	$-45u_{\mathrm{AA}}$	$-84u_{\mathrm{AA}}$	$-135u_{\mathrm{AA}}$	$-199u_{\mathrm{AA}}$	$-274u_{\mathrm{AA}}$
双层密排	$-16u_{\mathrm{AA}}$	$-42u_{\mathrm{AA}}$	$-80u_{\mathrm{AA}}$	$-130u_{\mathrm{AA}}$	$-192u_{\mathrm{AA}}$	$-266u_{\mathrm{AA}}$

实际的同相外延常常在 fcc 金属 (111) 面上进行. 如有 4 个原子, 它们可以密排成平行四边形, 此时 4 个 A 原子处于 A 衬底六角密排原子的凹陷处, 各自和衬底形成 3 个 AA 键, 共形成 12 个 AA 键, 表面上的这 4 个 A 原子还在平行四边形组态下相互形成 5 个 AA 键. 因此总的能量降低是 $-17u_{\mathrm{AA}}$, 如这 4 个原子密堆成正四面体时, 3 个 A 原子和衬底形成 9 个 AA 键, 3 个 A 原子相互间形成 3 个 AA 键, 再上一层的 1 个 A 原子和这 3 个 A 原子形成 3 个 AA 键, 能量降低为 $-15u_{\mathrm{AA}}$. 因此一层平行四边形组态的能量比双层正四面体组态的能量低了 $2u_{\mathrm{AA}}$. 10 个 A 原子一层密排和双层密排 (下层 7 个原子, 上层 3 个原子) 的能量降低分别为 $-49u_{\mathrm{AA}}$ 和 $-45u_{\mathrm{AA}}$. 由此可见, 单层密排的成键数也比双层密排的成键数多. 随着沉积原子数增多, 一层密排组态的能量和双层密排组态的能量差别也不断增大 (和简单立方晶体情况类似). 因此同相外延并且温度高时, 薄膜以单层排列为最稳定的组态, 其生长模式是二维生长. 但是实际上沉积原子常常来不及迁移到能量最低的逐层生长组态, 其生长模式常常以岛状生长为主, 即实际同相外延时薄膜的生长常常不决定于上述热力学因素, 而是决定于动理学因素. 这种动理学粗糙化将在以下章节中进一步讨论.

异相外延 (A 原子沉积到 B 衬底上外延) 的情况不同, 从能量上看, 异相外延既可以逐层生长, 也可以岛状生长, 主要取决于 AB 键能和 AA 键能的大小. 如果 AB 键能大于 AA 键能, 逐层生长有利, 反之, 如 AA 键能显著大于 AB 键能, 则岛状生长有利.

以简单立方晶体 B 的 (001) 上沉积 A 原子为例, 如有 8 个 A 原子正方密排为两层, 能量降低为 $-4u_{\mathrm{AB}}-12u_{\mathrm{AA}}$, 如它们密排在一层上, 能量降低为 $-8u_{\mathrm{AB}}-10u_{\mathrm{AA}}$, 如果 $u_{\mathrm{AA}} > 2u_{\mathrm{AB}}$, 则两层密排在能量上有利. 表 8.2 表示不同沉积原子数 (N) 下单层密排和双层密排的能量降低值. 和表 8.1 的不同是一部分 AA 键变成了 AB 键, 但总键数二者相同. 从表 8.2 可见, 双层密排时总成键数 (AB 键和 AA 键总数之和) 小于单层密排. 随着沉积 A 原子数从 8 增加到 98, 双层密排有利的条件分别为 $u_{\mathrm{AA}} > 2u_{\mathrm{AB}}(N=8)$, $u_{\mathrm{AA}} > 1.5u_{\mathrm{AB}}(N=18)$, $u_{\mathrm{AA}} > 1.33u_{\mathrm{AB}}(N=32)$, $u_{\mathrm{AA}} > 1.25u_{\mathrm{AB}}(N=50)$, $u_{\mathrm{AA}} > 1.24u_{\mathrm{AB}}(N=72)$ 和 $u_{\mathrm{AA}} > 1.2u_{\mathrm{AB}}(N=98)$, 随着沉积粒子数 N 的增大, 双层密排 (岛状) 有利的条件会进一步降低.

表 8.2 异质外延时一层密排和双层密排的能量降低值 (N: 沉积原子数, u: 键能)

N	8	18	32
一层	$-8u_{\mathrm{AB}}-10u_{\mathrm{AA}}$	$-18u_{\mathrm{AB}}-27u_{\mathrm{AA}}$	$-32u_{\mathrm{AB}}-52u_{\mathrm{AA}}$
双层	$-4u_{\mathrm{AB}}-12u_{\mathrm{AA}}$	$-9u_{\mathrm{AB}}-33u_{\mathrm{AA}}$	$-16u_{\mathrm{AB}}-64u_{\mathrm{AA}}$
N	50	72	98
一层	$-50u_{\mathrm{AB}}-85u_{\mathrm{AA}}$	$-72u_{\mathrm{AB}}-127u_{\mathrm{AA}}$	$-98u_{\mathrm{AB}}-176u_{\mathrm{AA}}$
双层	$-25u_{\mathrm{AB}}-105u_{\mathrm{AA}}$	$-36u_{\mathrm{AB}}-156u_{\mathrm{AA}}$	$-49u_{\mathrm{AB}}-217u_{\mathrm{AA}}$

在 fcc 金属 (111) 面上异相外延的情况类似. 如有 4 个 A 原子密排成平行四边形时能量降低为 $-12u_{\mathrm{AB}}-5u_{\mathrm{AA}}$, 4 个 A 原子密堆成四面体 (两层) 时, 能量降低为 $-9u_{\mathrm{AB}}-6u_{\mathrm{AA}}$, 如 $u_{\mathrm{AA}}>3u_{\mathrm{AB}}$, 则双层密排有利. 沉积原子数 N 增为 10 时, 一层密排的能量降低为 $-30u_{\mathrm{AB}}-19u_{\mathrm{AA}}$, 双层密排 (1 层 7 个原子, 2 层 3 个原子) 的能量降低为 $-21u_{\mathrm{AB}}-24u_{\mathrm{AA}}$, 双层密排有利的条件成为 $u_{\mathrm{AA}}>1.8u_{\mathrm{AB}}$, N 增加到 19 时, 单层密排和双层密排 (1 层 12 个原子, 2 层 7 个原子) 的能量降低分别为 $-57u_{\mathrm{AB}}-42u_{\mathrm{AA}}$ 和 $-36u_{\mathrm{AB}}-57u_{\mathrm{AA}}$, 后者有利的条件是 $u_{\mathrm{AA}}>1.4u_{\mathrm{AB}}$, N 增加到 46 时, 两种密排的能量降低分别为 $-138u_{\mathrm{AB}}-114u_{\mathrm{AA}}$ 和 $-81u_{\mathrm{AB}}-163u_{\mathrm{AA}}$, 岛状 (1 层 27 个原子, 2 层 19 个原子) 有利的条件降为 $u_{\mathrm{AA}}>1.2u_{\mathrm{AB}}$. 随着 N 的增大, 双层岛状排列有利的条件可以进一步降低.

u_{AA} 显著大于 u_{AB} 表明, AA 键显著强于 AB 键, A 原子将尽量结合在一起, 并尽量减少和衬底 B 原子形成的 AB 键数, 从而形成岛状生长模式.

反过来, AB 键能大于等于 AA 键能, 即 $u_{\mathrm{AB}}\geqslant u_{\mathrm{AA}}$ 时, 将形成层状生长模式. 此时 A 原子在 B 衬底上外延一层时获得的能量和 A 原子同相外延时相等 $(u_{\mathrm{AB}}=u_{\mathrm{AA}})$ 或更大 $(u_{\mathrm{AB}}>u_{\mathrm{AA}})$, 因为 A 原子单层排列不仅形成的键数比双层排列多, 而且形成的 AB 键能大.

从界面张力的杨氏关系也可以得到层状生长的条件, 如前所述 B 衬底的 $\alpha'\geqslant\alpha+\alpha''$($\alpha$ 是 A 晶核表面能, α'' 是界面能) 时接触角 $\theta=0°$, 薄膜和衬底完全润湿. 根据较高温度下界面张力和界面能相近的实验结果, 可以近似地认为界面张力和界面能相等, 再根据表面能, 界面能和键能的关系, 可以得到简单立方晶体 (点阵常数为 a) 中 $\alpha=u_{\mathrm{AA}}/2a^2$, $\alpha'=u_{\mathrm{BB}}/2a^2$, $\alpha''=u_{\mathrm{AA}}/2a^2+u_{\mathrm{BB}}/2a^2-u_{\mathrm{AB}}/a^2$. 由以上三式, 完全润湿的杨氏关系 $\alpha'\geqslant\alpha+\alpha''$ 可改写为

$$u_{\mathrm{BB}}\geqslant u_{\mathrm{AA}}+(u_{\mathrm{AA}}+u_{\mathrm{BB}}-2u_{\mathrm{AB}})$$

即完全润湿的杨氏关系相当于

$$u_{\mathrm{AB}}\geqslant u_{\mathrm{AA}} \tag{8.31}$$

此式表明, 在最近邻条件下完全润湿的条件就是 AB 键能大于等于 AA 键能. 这和从原子模型对层状生长的分析是一致的. 原子模型从层状生长获得的能量进行讨论, 这里从完全润湿条件出发, 讨论的角度不同, 结论是一样的.

完全不润湿时, $\theta=180°$, $\alpha''=\alpha+\alpha'$, 即

$$u_{\mathrm{AB}}=0 \tag{8.32}$$

这表示完全不润湿时 A 原子和衬底 B 原子完全不成键, A 原子岛和 B 衬底只有点接触. 实际上 A 原子在 B 衬底上总有一定的吸附能 (物理吸附能或化学吸附能), 即 u_{AB} 总有一定的大小, 因此 $\theta=180°$ 的完全不润湿条件是不存在的.

还可以进一步讨论其他润湿角 θ 下 u_{AB}、u_{AA} 之间的关系. 从界面张力的杨氏关系 $\alpha''+\alpha\cos\theta=\alpha'$ 可以得到

$$\cos\theta=2u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}-1 \tag{8.33}$$

表 8.3 给出了 $u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}$ 比值和 θ 的关系, 由此表可见, $u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}=1$ 时 $\theta=0°$, $u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}=0.5$ 时 $\theta=90°$, $u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}=0.01$ 时 $\theta=169°$, 从完全润湿到完全不润湿 (θ 从 0° 经 90° 增加到 180°), u_{AB} 从大于等于 u_{AA}, 经 u_{AB} 等于 $u_{\mathrm{AA}}/2$, 降至 u_{AB} 等于零.

表 8.3 键能比 u_{AB}/u_{AA} 和润湿角 θ 的关系

$u_{\mathrm{AB}}/u_{\mathrm{AA}}$	1	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.01
$\theta/(°)$	0	90	102	114	127	143	154	169

完全润湿 ($u_{\mathrm{AB}}>u_{\mathrm{AA}}$) 时 A 原子在 B 衬底上铺满一层后, 在最近邻近似下第二层 A 原子的沉积情形和同相外延时相同, 因此只要 A 原子容易迁移, A 薄膜将一层一层地生长, 原则上讲 $u_{\mathrm{AB}}>u_{\mathrm{AA}}$ 而且 A 原子尺寸和 B 原子尺寸相同时, 不发生单层生长后岛状生长模式. 这种模式的发生必须考虑应变能的影响, 如 A 原子大于 B 原子, 外延的 A 原子层中出现压应力, 反之则外延的 A 原子层中出现张应力. 显然, 此时引起的应变能随膜厚的增大而增大, 应变能足够大时, 为弛豫此应变能会产生错配位错 (见第六章 6.2 节和 6.3 节). 如 A 原子和 B 原子尺寸差别太大, 带有错配位错的外延结构也不能保持, 此时在单层或几层生长后将出现岛状生长.

如 8.2 节所述, 二维生长仍需克服一定势垒, 因为 A 原子的一部分断键的能量相当于二维晶核的周界能. 因此, 自由能的变化由获得的相变能和新形成的周界能两部分组成, 自由能的变化达到峰值时就得到二维成核功, 此时的尺寸就是二维晶核的临界尺寸[6]. 二维成核时如有应变能, 临界尺寸和成核功将增大.

总之, 根据宏观的成核理论, B 衬底上的 A 薄膜生长以球冠的形状开始成核, 核的高度和底面半径之比由 A 元素对 B 衬底的润湿性决定, 润湿角愈小, 球冠愈平坦. 由 (8.7) 式可以看到: B 衬底的表面能 α' 等于或大于 A 元素的表面能 α 和 B 衬底、A 晶核的界面能 α'' 之和 ($\alpha'\geqslant\alpha+\alpha''$) 时润湿角为零, 球冠核的高度为原子面的厚度, 即球冠核转化为单原子层核. 反之, $\alpha'<\alpha+\alpha''$ 时润湿角不为零, 球冠核有一定的的高度. 因此在清洁的晶体衬底上薄膜生长的模式可分成三种:

(1) 二维生长 (Frank-van der Merwe) 模式, 润湿角为零, B 衬底上形成许多二维 A 晶核, 晶核长大后联结成单原子层, 铺满衬底后继续上述过程, 一层层生长.

(2) 三维生长 (Volmer-Weber) 模式, 润湿角不为零, B 衬底上形成许多三维的岛状 A 晶核, 岛状 A 晶核长大后形成表面粗糙的多晶膜.

(3) 单层二维生长后三维生长 (Stranski-Krastanov) 模式, 处于前两者之间, 先形成单层膜后再岛状生长. 这种模式一般发生在二维生长后膜内出现应力的场合.

三种模式的示意图见图 8.6, (a)、(b)、(c) 分别表示二维生长、二维生长后三维生长和三维生长的过程.

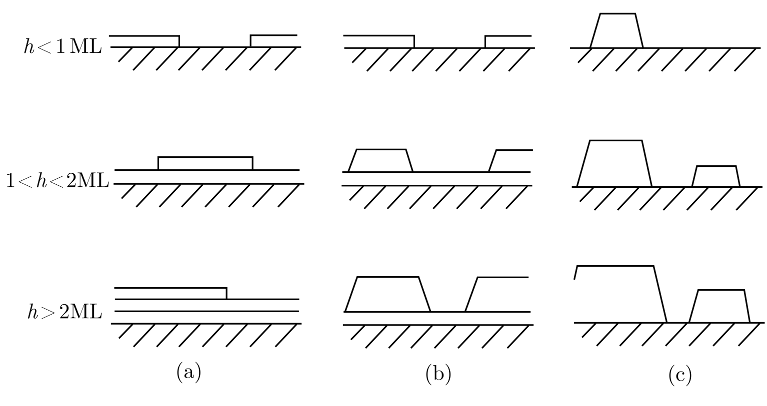


图 8.6　薄膜生长的三种模式 (h 是平均层厚)

根据微观的成核理论, 二维生长一般发生在 $u_{\mathrm{AB}} \geqslant u_{\mathrm{AA}}$, 即 $\Delta\alpha \leqslant 0$ 的场合. 此时衬底 B 晶格和 A 薄膜晶格匹配良好, 最后的薄膜一般是单晶且和衬底有确定的取向关系. 二维生长时简单立方晶体的正方核的厚度为晶格常数 a, 在这样的条件下, 用类似于获得 (8.16) 和 (8.18) 式的方法以及表面能、界面能的关系可以得到二维核 (厚度 $h = a$) 的临界尺寸 L_{c} 为

$$L_{\mathrm{c}}(h = a) = a u_{\mathrm{AA}} / (\Delta\mu + u_{\mathrm{AB}} - u_{\mathrm{AA}}) \tag{8.34}$$

或者以原子数表示时二维核的临界尺寸 m_{c} 和成核功 $\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}$ 为

$$m_{\mathrm{c}} = u_{\mathrm{AA}} / (\Delta\mu + u_{\mathrm{AB}} - u_{\mathrm{AA}}) \tag{8.35}$$

$$\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}} = u_{\mathrm{AA}}^2 / (\Delta\mu + u_{\mathrm{AB}} - u_{\mathrm{AA}}) \tag{8.36}$$

实际上, 从上式可以得出：$u_{\mathrm{AB}} > u_{\mathrm{AA}}$ 时, 即使在一定的欠饱和 ($\Delta\mu < 0$) 条件下也可以发生二维生长, 因为 AB 键的建立在能量上是有利的, 可以对气、固相变需要的自由能提供补偿. 同相薄膜生长 (A 薄膜在 A 衬底上生长) 时, 由于 $u_{\mathrm{AB}} = u_{\mathrm{AA}}$, 润湿角为零的条件 ($\alpha' = \alpha + \alpha''$) 刚能满足, 此时的二维生长不能在欠饱和 ($\Delta\mu < 0$) 条件下发生, 因为从 (8.35) 式可以看出, $\Delta\mu < 0$ 时, 临界尺寸将变为无意义的负值.

根据微观的成核理论, 三维生长一般发生在 $u_{\mathrm{AB}} < u_{\mathrm{AA}}$ 的场合, 即 $\Delta\alpha > 0$ 的场合, 此时和二维生长相比, AA 键增多, AB 键减少. 三维生长一般在衬底晶格和薄膜晶格很不匹配时发生, 最后的薄膜一般是多晶, 和衬底无取向关系. 单层二维

生长后三维生长一般发生在 $u_{\rm AB} \geqslant u_{\rm AA}$, 即 $\Delta\alpha \leqslant 0$ 的场合, 但单层二维生长后 A 原子层横向键长由于受到 B 衬底的约束而被拉长或压缩, 继续二维生长时应变能显著增大, 不得不转为三维岛状生长.

Xie 等[7] 得出：在温度为 500°C、砷压 $P({\rm As_4}) = 6\times10^{-6}$Torr 下以 0.25ML(单原子层)/s 的速率在取向严格 (偏离仅 ±0.1°) 的 GaAs(001) 生长 InAs 时, 开始二维外延生长, 达到 1.7ML 时 RHEED 图上出现衍射斑点, 说明此时已转变为三维生长. 超高真空原子力显微术测得 InAs 平均厚度为 2ML 时 InAs 岛的高度为 1.0~4.2nm(平均 3.0nm), 横向尺寸 17~43nm(平均 29nm)[7]. 在这样生长的 InAs 岛上覆盖 GaAs(如在 400°C) 可形成量子点, 光荧光测量证实了三维量子束缚效应. 但在 (001) 邻界面 (偏离 [110]2°) 上外延生长 InAs 时没有观察到 InAs 岛[7,8].

8.6 薄膜生长三种模式的俄歇电子能谱 (AES) 分析

AES 是鉴别三种薄膜生长模式的好方法, 由于 AES 信号来自表面少数几层原子, 它为区别三种模式提供了有力的实验方法, 有关 AES 基本原理的介绍见第十五章. 图 8.7 是三种生长模式下 AES 峰强度随沉积量 (以单原子层 ML 为单位) 的变化曲线, 其中的 S 是衬底元素的 AES 峰强度, D 是沉积元素的 AES 峰强度[9,10].

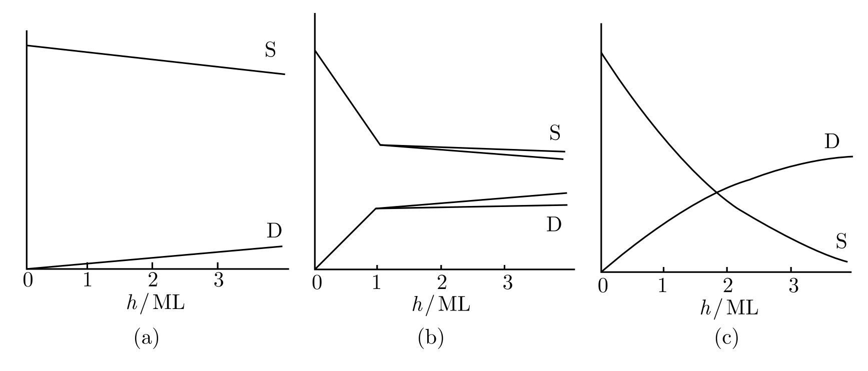


图 8.7 三种生长模式下 AES 峰强度随沉积量的变化, 三维岛状生长 (a), 二维层状生长后三维岛状生长 (b), 二维层状生长 (c)

由于三维岛状生长和二维层状生长对衬底的覆盖度不同, 使三种模式的曲线有各自的特征. 由图 8.7(a) 可见, 三维岛状生长的 AES 强度变化缓慢 (衬底元素信号 S 减小得慢, 沉积元素信号 D 增加得慢), 沉积量达到 4ML 后还没有覆盖住全部衬底, 信号 S 仍很强, 在此情形下开始沉积几层时信号变化接近线性. 由图 8.7(c) 可见, 二维层状生长的 AES 强度变化迅速, 沉积量达到 1ML 范围内变化接近线性, 沉积量为 1~4ML 时变化减慢下来, 因为表面层下面的沉积元素的 D 信号比表层

的 D 信号有明显的减弱, 使 D 的总信号增长突然缓慢下来. 由图 8.7(b) 可见, 二维层状生长后三维岛状生长的曲线在 1ML 前和图 8.7(c) 类似, 1~4ML 时变化减慢下来, 并且其变化类似于图 8.7(a). 如果此时三维岛的高宽比大, D 信号增加慢, 如果三维岛的高宽比小 (比较平坦), D 信号增加略快, 因此图中用两条曲线表示 D 信号的增加有所不同. S 信号相应的变化也表示在图中.

第十五章介绍的扫描隧道显微术可以更精密地探测表面上的单个原子和少数原子组成的小岛, 从而为区别三种模式提供分辨率更高的实验手段, 但它的探测范围很小, 测定几层原子沉积过程的变化相当费时, 而 AES 方法可以便捷地测定大面积内几层原子沉积过程的信号变化, 从而区别三种不同的模式.

以上讨论的薄膜的成核和长大限于热力学的范围, 实际的过程是：在衬底上可以形成许多稳定的晶核. 稳定晶核数目不断增多后, 在晶核之间沉积的后续增原子只需扩散一个短距离就可合并到晶核上去而不形成新的晶核, 此时稳定晶核数达到极大值. 继续沉积使晶核不断长大成小岛, 小岛相遇后发生合并使小岛数下降. 这些动理学过程将在下一章讨论.

参 考 文 献

[1] 冯端, 等. 金属物理学. 第一卷, 第十四章. 北京: 科学出版社, 1990.
[2] 周如松. 金属物理学. 下册, 第七章. 北京: 高等教育出版社, 1992.
[3] Chernov A A. Modern Crystallography. Vol.3. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
[4] 吴自勤, 张人佶. 物理学进展, 1994, 14: 435.
[5] Zhang, et al. Chinese Phys. Lett., 1985, 2: 221.
[6] 杜经宁, 等, 著. 电子薄膜科学. 第五章. 黄信凡, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1997.
[7] Xie, et al. J. Crystal Growth, 1995, 150: 35.
[8] Madhukar A, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 2727.
[9] Chen P, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1994, B12: 2568.
[10] Venables J A, et al. Rep. Prog. Phys., 1984, 47: 399.
[11] Rhead G E, et al. Thin Solid Films, 1981, 82: 201.

第九章　薄膜的成核长大动理学

薄膜成核长大过程相当复杂, 它包括一系列热力学和动理学过程, 其中的具体过程有：原子沉积到衬底, 从衬底再蒸发, 在衬底、晶核上表面扩散和界面处互扩散 (第七章), 成核 (包括形成各种不同大小、数量不断增多的亚稳定晶核、临界晶核和稳定晶核), 长大等过程 (图 9.1)[1,2]. 这些过程都是随机过程, 需要利用热力学、统计物理和动理学的知识得到描述这些过程的解析公式, 这就是以下将要介绍的经典的成核长大的动理学理论. 由于实际的过程十分复杂, 理论处理中不得不引入不少简化, 但它的优点是能够给出表达式定量地描述成核长大的概貌. 随着计算机技术的飞速发展, 利用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟方法对这些过程进行计算机模拟的工作日益增多, 蒙特卡罗方法的优点是能够给出许多直观的统计的结果. 在具体介绍成核长大理论之前, 需要先从概念上了解热力学和动理学在上述过程中的应用范围.

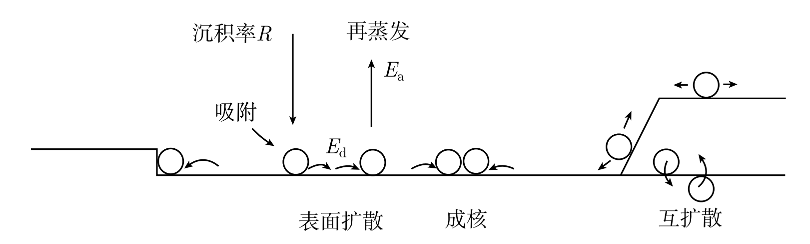


图 9.1　原子沉积到衬底, 从衬底再蒸发, 在衬底和晶核上扩散、成核、长大等过程

9.1　成核长大的热力学和动理学

薄膜成核长大是一个非平衡过程, 如果温度足够高, 原子的沉积速率足够低, 就可以把薄膜成核长大看成平衡过程. 在这种情形下, 气相中的原子和衬底上的原子通过沉积和再蒸发可以接近平衡, 衬底上的大大小小的晶核可以通过聚合和分解而接近平衡, 等等. 但是, 这种接近平衡的过程非常缓慢 (完全平衡时薄膜不能生长), 不符合实际的生长情形. 实际的衬底温度总是足够低, 原子的沉积速率总是足够高, 使薄膜以一定的速率生长.

需要把实际的薄膜成核长大中的各个过程区分为三类[1]：局部平衡过程, 动理学限制过程和动理学禁止过程. 这种区分依赖于内在条件, 各个过程的激活能也依

赖于外界条件, 首先是温度和原子的沉积速率. 例如, 温度足够低时增原子的再蒸发是动理学禁止过程, 温度较高时它是动理学限制过程, 这里再蒸发的激活能较高是内在因素. 又如, 在温度不太低时, 包含不同原子数的亚稳定晶核的数目之间保持着所谓的细致平衡关系, 此时较小的晶核可以吸收一个原子变大, 较大的亚稳定晶核可以释放出一个原子而变小, 这些过程频繁地发生, 但统计上看, 各种大小的亚稳定晶核的数目保持不变, 这里一个原子从晶核分解出来的激活能较低是内在因素. 这就是说, 激活能较低的过程容易达到局部平衡过程.

细致平衡关系不成立时, 热力学原理仍起着重要的作用, 因为它决定着过程进行的方向. 例如, 热力学决定温度足够低时气相原子的不断沉积, 它还决定临界晶核的大小、稳定晶核的不断长大等等.

经典的成核长大的动理学理论可以用以下的联立公式表示[1,2]:

$$\mathrm{d}n_1/\mathrm{d}t = R - n_1/\tau_\mathrm{a} - 2U_1 - \sum U_j \quad (j = 2, 3, \cdots, \infty) \tag{9.1}$$

$$\mathrm{d}n_j/\mathrm{d}t = U_{j-1} - U_j \quad (j \geqslant 2) \tag{9.2}$$

这里 n_1 和 n_j 分别是含 1 个和 j 个原子的晶核的密度 (单位面积的晶核数), R 是原子沉积率 (单位时间内到达衬底单位面积的原子数), τ_a 是增原子在衬底的驻留时间 (寿命), U_1 是含 1 个原子的晶核俘获 1 个原子 (晶核长大一个原子) 的俘获率, (9.1) 式中的 $2U_1$ 表示两个含 1 个原子的晶核相互俘获后使 n_1 减小了两倍 U_1, U_j 表示含 j 个原子的晶核俘获 1 个原子变成 $j+1$ 晶核使 n_1 减小的速率. (9.2) 式中的 U_{j-1} 表示 $j-1$ 晶核俘获 1 个原子变成 j 晶核使 n_j 增大的速率, U_j 表示 j 晶核俘获 1 个原子变成 $j+1$ 晶核使 n_j 减小的速率. (9.2) 式实际上包含许多个联立方程, 文献报道有人分别把联立方程个数扩展到 40[3] 和 111[4]. 以上联立方程假定晶核只俘获 1 个原子, 即只有单个增原子的晶核可以扩散并被晶核俘获. 如果含几个原子的小晶核也能扩散, (9.1) 和 (9.2) 式还要增加晶核俘获小晶核的俘获率. 以上联立方程还假定原子沉积率 R 甚大, 使晶核放出 1 个原子的过程可以忽略.

按照第八章所述, 晶核可以按它们的大小区分为亚稳定晶核 (小于临界晶核)、临界晶核和稳定晶核 (大于临界晶核), 在一定条件下对亚稳定晶核可以近似应用细致平衡关系, 再把 (9.1) 式的最后的求和项和 (9.2) 式加以简化, 就得到下面的联立公式[1,2]:

$$\mathrm{d}n_1/\mathrm{d}t = R - n_1/\tau_\mathrm{a} - \mathrm{d}(n_x w_x)/\mathrm{d}t \tag{9.3}$$

$$\mathrm{d}n_j/\mathrm{d}t = 0 \quad (2 \leqslant j \leqslant i) \tag{9.4}$$

$$\mathrm{d}n_x/\mathrm{d}t = U_i - U_c - U_m \tag{9.5}$$

这里已经将临界晶核的原子数定为 i. (9.3) 式中的 n_x 是所有稳定晶核的总数, w_x 是所有稳定晶核的平均原子数, 由于引入了细致平衡关系, $U_{j-1} - U_j = 0 (2 \leqslant j \leqslant i)$,

这里的 (9.3) 式已将 (9.1) 式中的所有 $U_j(j \leqslant i)$ 项省略, 只考虑稳定晶核俘获一个原子使 n_1 减小的速率 (即最后一项). (9.4) 式是考虑细致平衡关系后的结果, 它是 (9.2) 式的一部分. (9.5) 式是 (9.2) 式的另一部分的总和, 由于此式表示稳定晶核 (不分大小) 总数的增加率, 右侧只有 U_i 一项, 它是临界晶核俘获一个原子后引起的稳定晶核的增大率, 而稳定晶核俘获一个原子后并不引起稳定晶核数目的增多 (只引起稳定晶核的增大). (9.5) 式右侧增加了 U_c 和 U_m, U_c 表示两个稳定晶核长大、相遇引起的稳定晶核总数的减小率, U_m 表示两个稳定晶核扩散、相遇引起的稳定晶核总数的减小率.

实际的过程更为复杂. 气相中的沉积原子的动能比衬底表面的增原子的热运动能量要高得多. 一般原子通过蒸发、溅射等方法从气相随机地沉积到衬底上, 蒸发原子的能量约为 0.2eV(蒸发温度约 2000°C), 溅射原子的能量的量级为 1eV, 而 30°C 衬底上原子的热运动能量约为 0.026eV. 由此可见, 蒸发原子的能量比衬底上做热运动的原子的能量大好几倍, 而溅射原子的能量则大几十倍. 它们到达衬底后迅速将多余能量传递给其他原子, 使自己的能量降低到和衬底原子同样的热运动能量. 实验结果说明[5], 这种沉积原子的能量耗散过程提高了衬底的局域有效温度, 由于这种能量耗散过程比原子的扩散过程快得多, 以及这种作用不能准确地进行定量处理, 经典理论一般将它忽略.

沉积原子在衬底上的驻留时间 (寿命) 和驻留时间内的扩散步数对薄膜的成核长大过程有重要的影响, 驻留时间中的主要物理量是吸附能, 扩散中的主要物理量是扩散激活能. 沉积原子在衬底上的吸附能用 E_a 表示. 根据统计物理, 这些沉积原子有一定的概率通过热涨落获得 E_a 的能量再蒸发成为气相原子而离开衬底, 设沉积原子向上振动的频率是 ν(一般为 10^{12}/s), 单位时间内的再蒸发速率是 $\nu\exp(-E_\mathrm{a}/kT)$. 显然, 沉积原子在衬底上的驻留时间 τ_a 可以表示为再蒸发速率的倒数:

$$\tau_\mathrm{a} = \exp(E_\mathrm{a}/kT)/\nu \tag{9.6}$$

这里 T 是衬底的绝对温度, k 是玻尔兹曼常量. 沉积原子的吸附能 E_a 愈小、温度愈高, 驻留时间愈短. 例如, E_a 为 0.6eV, T 分别为 500K 和 300K 时, τ_a 分别为 1.2×10^{-5}s 和 1.1×10^{-2}s, 两种温度下相差约 1000 倍.

在沉积原子的驻留时间内, 它们会在衬底上做随机行走的扩散运动, 设沉积原子横向振动的频率是 ν_1, 单位时间内扩散的步数 (扩散速率或迁移速率)v 是

$$v = \nu_1\exp(-E_\mathrm{d}/kT) \tag{9.7}$$

这里的 E_d 是沉积原子在衬底上的扩散 (或迁移) 激活能, 即沉积原子扩散路径上鞍点处的能量和稳定吸附位置上的能量之差. 例如, E_d 为 0.2eV, T 分别为 500K

和 300K, v 分别为 9.6×10^9/s 和 4.6×10^8/s, 两种温度下相差只有几十倍, 这是由于扩散激活能的值一般比吸附能小的缘故. 一般认为沉积原子向上振动频率 ν 比横向振动频率 ν_1 大一些, 如设 $\nu_1/\nu = 0.25$[1,2]. 由于上述物理量的变化可以有好几个数量级, 也可以近似认为 ν_1 和 ν 相等, 即 $\nu = \nu_1$ 于是

$$v = \nu\exp(-E_\mathrm{d}/kT) \tag{9.7$'$}$$

在驻留时间内沉积原子在衬底上的扩散总步数或沉积原子在扩散中可以到达的总面积 (以原子面积为单位)m_a 是扩散速率 v 和 τ_a 的乘积

$$m_\mathrm{a} = v\tau_\mathrm{a} = \nu\exp(-E_\mathrm{d}/kT)\tau_\mathrm{a} = \exp[(E_\mathrm{a} - E_\mathrm{d})/kT] \tag{9.8}$$

如吸附能和扩散激活能之差 $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{d}$ 为 0.4eV, T 分别为 500K 和 300K, 在衬底上的扩散总步数 m_a 分别达到 1.1×10^4 和 4.8×10^6. 如果单位面积衬底可以容纳 N_0 个沉积原子 (或有 N_0 个吸附位置, 在金属衬底上它一般为 $10^{15}/\mathrm{cm}^2$), 则每一个沉积原子在驻留时间 (寿命) 内可以经历的衬底面积 (也就是下面的俘获面积) 是 m_a/N_0(以 cm^2 为单位), 或每一个沉积原子可以达到的衬底范围的半径 R_a(也就是下面的俘获半径, 以 cm 为单位) 是 $(m_\mathrm{a}/\pi N_0)^{1/2}$. 在上述 500K 和 300K 的情形下, 金属中的 m_a 分别约为 $0.1\times10^4\mathrm{nm}^2$ 和 $0.48\times10^6\mathrm{nm}^2$. 这里忽略了随机行走时一个位置可以被重复到达引起的 m_a 的减小, 这种忽略不会引起多大的误差. 上述沉积原子可以达到的半径 R_a 的计算中假定了沉积原子经历的路程形成一个圆, 实际上它经历的路程是一个布朗运动轨迹, 因此这样计算出来的半径 R_a 偏小.

9.2 起始沉积过程的分类

沉积原子的速率 R 可以用原子数/cm^2s 为单位, 也可以用 nm/s 为单位, 如 N_0 是 $10^{15}/\mathrm{cm}^2$, 一个单原子层的密堆金属的厚度约为 0.2nm, 如 R=0.1nm/s, 相当于每秒有 5×10^{14} 个原子/cm^2 到达衬底. R 还可以用单原子层 (ML)/s 为单位.

根据 (9.1) 和 (9.2) 式, 随着时间的增加, 衬底上的原子不断增加, 在一定条件下扩散中的原子有可能相遇成核. 随着时间的增加, 晶核中原子数可以通过晶核和其他扩散原子的结合而增多, 晶核的密度也会不断增大. 一般来说, 开始时包含原子数多的晶核的密度小. 根据 (9.3) 式 ~(9.5) 式, i 个原子组成的晶核是临界晶核, 它再吸收一个原子形成的晶核就是稳定晶核. 原子数小于 i 的亚稳定的晶核有可能缩小, 稳定的晶核将不断长大. 如果 R 较大, T 较低, 经过一定时间, 先是亚稳定的晶核的密度达到稳态, 即它们的值不随时间而变, 而稳定晶核的密度不断增大, 后来稳定晶核的密度也达到饱和值. 此后的一定时间内, 亚稳定晶核和稳定晶核的密度保持不变, 所有到达的沉积原子都被已有的晶核吸收.

薄膜的起始沉积过程是衬底上增原子数迅速增加直到饱和的阶段, 它对以后的成核长大有很大的影响, 可以根据起始过程中再蒸发的难易程度和沉积原子能够相遇结合起来的程度把薄膜生长过程区分为三类. 在沉积的起始过程中, 衬底上已有许多原子同时扩散, 对每个原子的驻留时间, 都可以引入一个俘获面积 m_{a} 或俘获半径 R_{a}, 在此范围内后来到达的原子均会被这个原子俘获而成核.

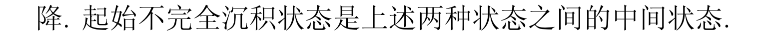
根据起始沉积过程区分的三种情况是:

(1) 起始不易沉积状态. 沉积开始后一定时间内所有原子的俘获面积 m_{a} 之和远小于 N_0, 此时所有原子的俘获面积只能够覆盖部分衬底, 俘获面积重叠的概率可以忽略, 一般在驻留时间内两个原子不能结合成核, 当然统计涨落可以使少数原子相遇成核, 随着沉积时间的延续, 相遇成核者缓慢增多. 衬底上将保持一定密度的单个增原子做扩散运动并有很大的概率再蒸发. 这种情形被称为起始不易沉积状态.

(2) 起始不完全沉积状态. 沉积开始后一定时间内所有原子的俘获面积 m_{a} 之和大于 N_0、小于 $2N_0$, 此时两个原子的俘获面积重叠的部分能够覆盖一部分衬底. 覆盖部分愈大, 两个原子结合成的晶核的数目愈多. 如果两原子组成的晶核不易分离, 到达这些晶核的俘获面积内的沉积原子将和这些晶核结合, 不再形成新晶核. 但是俘获面积不重叠的衬底面积上再蒸发概率较大. 两个原子结合成的晶核的数目可以随时间的增加 (新的沉积原子的到达) 而增大. 这种情形被称为起始不完全沉积状态.

(3) 起始完全沉积状态. 沉积开始后一定时间内所有原子的俘获面积 m_{a} 之和远大于 $2N_0$, 此时衬底上两个原子俘获面积重叠的部分覆盖全部衬底, 两个原子处处能够结合成核. 这些晶核的俘获面积也覆盖全部衬底, 使新到达的沉积原子都被这些晶核俘获, 不再形成新晶核. 单原子在驻留时间内都可以和晶核结合, 再蒸发的概率可以忽略. 这种情形被称为起始完全沉积状态.

图 9.2(a) 和 (b) 是起始不易沉积状态和起始完全沉积状态两种极端情形中晶核数随时间的变化曲线. 在高温下的起始不易沉积状态中, 单原子晶核的数目 n_1 在驻留时间 τ_{a} 之前在对数 - 对数图上直线上升并达到饱和. 再经过一定时间, 稳定晶核的数目 n_x 开始出现并迅速上升, 只有在稳定晶核数目迅速上升之后, 沉积率 β 才较快地上升, 图中的 Rt 是 t 时刻的沉积总量, $Rt\beta$ 是经过再蒸发后 t 时刻留下来的沉积量. 在低温下的起始完全沉积状态中, 单原子晶核的数目 n_1 在俘获时间 τ_{c}(俘获时间表示此时刻单原子晶核的数目已经够多, 此后的沉积原子都将被已有的单原子晶核俘获) 之前在对数 - 对数图上直线上升并达到饱和. 俘获时间远小于低温下已经变得很长的驻留时间 τ_{a}. 由于低温下再蒸发率很小, 沉积量 $Rt\beta$ 不断地直线上升并且在时间上延伸到远大于俘获时间 (图中的虚线). 在俘获时间附近, 稳定晶核的数目 n_x 开始出现并迅速上升, 以后随着稳定晶核发生合并, n_x 不断下


降. 起始不完全沉积状态是上述两种状态之间的中间状态.

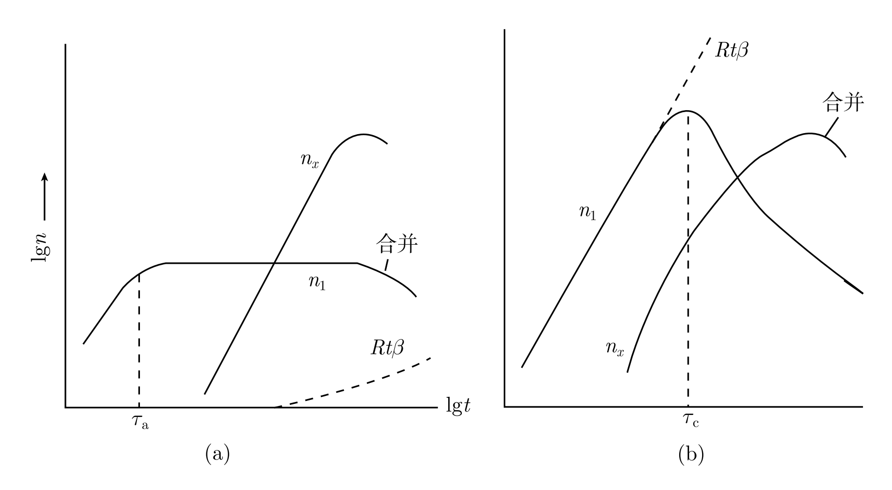


图 9.2　起始不易沉积状态(a)和起始完全沉积状态(b)下晶核数和增原子数随时间的变化

要定量地区分起始沉积过程的三种沉积状态, 需要得到起始沉积阶段单个增原子密度的增长速率. 首先我们把起始阶段确定为时间 t 大体上相当于驻留时间 τ_a 或俘获时间 τ_c, 即起始阶段的 $t \sim \tau_a$ 或 $t \sim \tau_c$. 再根据沉积速率 R、沉积原子和衬底的物理参量 (吸附能 E_a、扩散激活能 E_d、衬底温度 T) 等区分上述三种情形. 起始沉积时, 由于增原子密度还很小, (9.1) 式的最后两项可以忽略, 此时给出衬底上单个增原子密度 n_1 随时间 t 的变化如下

$$\mathrm{d}n_1/\mathrm{d}t = R - n_1/\tau_a \tag{9.9}$$

即只考虑沉积速率使 n_1 增加和再蒸发使 n_1 减少这两个因素的影响, 显然后者和增原子密度 n_1 成正比, 和驻留时间 τ_a 成反比. n_1 增大后再考虑增原子和其他增原子或其他晶核结合等因素使 n_1 减少的影响.

对 (9.9) 式积分后得到

$$n_1 = R\tau_a[1 - \exp(-t/\tau_a)] \tag{9.10}$$

它表示在图 9.2(a) 中, 它说明: n_1 通过指数函数的形式快速地上升, $R\tau_a$ 是 n_1 的饱和值 (t 趋向无限大时的值), 最初的 $n_1 = Rt$(t 显著小于 τ_a 时), 在双对数图上为直线. 当 $t = \tau_a$ 时, n_1 已接近饱和值 $R\tau_a$. 以后 n_1 的上升速率迅速降低. 因此可以近似认为

$$n_1(t \sim \tau_a) \approx R\tau_a = R\exp(E_a/kT)/\nu \tag{9.11}$$

于是所有增原子的俘获面积之和就等于 $R\tau_a m_a$. 这就是说, 可以根据 $R\tau_a m_a$ 或 $Rv\tau_a^2$[(9.3) 式或 (9.11) 式] 小于 N_0, 大于 N_0 小于 $2N_0$, 或大于 $2N_0$ 来区分以上三

种状态. 可以利用 (9.6) 和 (9.8) 式得出

$$R\tau_{\rm a}m_{\rm a} = R\exp[(E_{\rm a}-E_{\rm d})/kT]\exp(E_{\rm a}/kT)/\nu = R\exp[(2E_{\rm a}-E_{\rm d})/kT]/\nu \tag{9.12}$$

如果沉积原子和衬底固定不变, 随着沉积速率 R 的由小到大或温度 T 的由高到低, 沉积过程由起始不易沉积过渡到起始不完全沉积, 再过渡到起始完全沉积状态. 如果实验条件 R 和 T 固定不变, 随着沉积原子和不同衬底之间的参数 $2E_{\rm a}-E_{\rm d}$ 的由小到大, 沉积过程也由起始不易沉积向起始不完全沉积、起始完全沉积转化.

由 $R\tau_{\rm a}m_{\rm a}$(或 $Rv\tau_{\rm a}^2$) 等于 N_0 可以得出由起始不易沉积向起始不完全沉积转化的条件如下：

$$2E_{\rm a}-E_{\rm d} = kT_0\ln(N_0\nu/R) \tag{9.13}$$

从此式可以看到, 在固定的 $2E_{\rm a}-E_{\rm d}$ 条件下, 要使转化温度 T_0 明显升高, 需要沉积速率 R 有数量级的增大.

实际的薄膜生长过程一般避免起始不易沉积状态, 因为此时的生长速度太慢, 实验上采取降低生长温度和提高沉积速率使生长处于起始不完全沉积或起始完全沉积状态.

9.3 成 核 率

成核率也就是 (9.5) 式中的 U_i, 它是单位时间内单位衬底面积上由临界晶核再吸收一个原子成为稳定晶核的数目, 因此首先需要得到稳态下临界晶核的密度.

经过一定时间 (沉积时间已经超过起始沉积阶段) 的沉积后, 包含较少的 $j(<i)$ 个原子的亚稳晶核和包含 i 个原子的临界晶核的密度达到了细致平衡. 临界晶核密度为 n_i(下标 i 表示晶核含 i 个原子) 也达到稳态值, 而稳定晶核的数目将不断增多. 稳态临界晶核密度 n_i 和单个增原子密度 n_1 的关系可以由下面的细致平衡原理得到:

$$n_i/N_0 = C_i(n_1/N_0)^i\exp(E_i/kT) \tag{9.14}$$

这里的 C_i 表示统计权重因子, 它是包含 i 个原子的临界晶核的几何形状 (已设温度较高均为密排形状) 相同但取向不同的组态数, 如果衬底和临界晶核中原子的几何排列是六角密排, 则单原子晶核的 C_1=1, 双原子的 C_2=3(有三个取向不同的排列), 三原子的三角排列的 C_3=2(有两个取向不同的排列), 四原子的平行四边形的 C_4=3, 五原子的梯形的 C_5=6, 六原子的缺一顶点的六边形的 C_6=6, 七原子的六边形的 C_7=1. (n_1/N_0) 表示某一个位置上有原子的概率, $(n_1/N_0)^i$ 表示密排晶核相邻 i 个位置上都有原子的概率, E_i 是临界晶核的结合能, $\exp(E_i/kT)$ 表示临界晶核的结合能 E_i 使成核概率增大的倍数. 原则上包含 i 个原子的临界晶核可以有多种

几何形状, 如三原子晶核可以排成一条线, 但这种排列的结合能比三角排列显著地低, 因为三角排列在表面上形成的键数是三个, 而线状排列形成的键数是两个. 这样, (9.14) 式的 $\exp(E_i/kT)$ 项使后者的概率可以忽略不计. 形成密排结构的条件是沉积原子可以沿晶核的边界迁移, 如果做不到这一点, 各种排列都是可能的. 这种不能沿晶核边界迁移的随机形成的晶核在原子数较多时常常形成分形结构 (见第十章), 相应的 C_i 将增大. 由于 C_i 的值在晶核的原子数较小时限于一个数量级以内, 在以后的讨论中, 我们可以将它忽略, 即

$$n_i/N_0 = (n_1/N_0)^i \exp(E_i/kT)_i \tag{9.14$'$}$$

根据定义, 成核率 J_i 可以表示为 n_i 个临界晶核乘上俘获一个增原子的概率, 即

$$J_i = n_i\omega_{1i} = N_0(n_1/N_0)^i \exp(E_i/kT)\omega_{1i}$$

这里 ω_{1i} 是 i 临界晶核吸收一个增原子的俘获率, 它等于临界晶核的俘获面积和此面积内沉积原子到达率的乘积, 当 i 不大时俘获面积可以近似以 (9.8) 式的单原子的俘获面积 $m_{\rm a}$ 代替 (i 大时它等于 $m_{\rm a}+i$, 表示被俘获者包括沉积到晶核上面一层的增原子), 即

$$\omega_{1i} = Rm_{\rm a} = Rv\tau_{\rm a} = vn_1 = R\exp[(E_{\rm a}-E_{\rm d})/kT] \tag{9.15}$$

这里已利用 (9.8) 和 (9.11) 式. 再利用 (9.14′) 式和 $n_1 = R\tau_{\rm a}$ 就可以得到

$$J_i = n_i v n_1 = v(n_1^{i+1}/N_0^{i-1})\exp[E_i/kT] = RN_0(R/N_0\nu)^2\exp[E_i+(i+1)E_{\rm a}-E_{\rm d}]/kT] \tag{9.16}$$

不少实验条件下一个增原子就是临界晶核, 再吸收一个增原子就形成稳定晶核. 此时 ($i=1$) 有

$$J_1 = R^2/\nu\exp[(2E_{\rm a}-E_{\rm d})/kT] \tag{9.16$'$}$$

这里已经利用了含一个原子的晶核的结合能 E_i=0. 这就是说, 在一定条件下, 起始成核率 J_1 和 R^2 成正比, 和 T 有指数函数关系. 这是一个重要的关系, 如果实验上测定成核率和 R^2 成正比, 此时的临界晶核只包含一个原子.

9.4　临界晶核为单个原子时的稳定晶核密度

下面我们以最简单的 $i=1$ 的情形为例, 讨论稳定晶核密度极大值 (饱和稳定晶核密度) 随实验条件变化的规律[1,4].

在起始不完全沉积, 即 $R\tau_{\rm a}m_{\rm a}$ 大于 N_0、小于 $2N_0$ 的情形下, 衬底分为两部分: 一是俘获面积内有两个原子, 能够形成含两个原子的稳定晶核的区域, 设这一

区域由 n_x 个稳定晶核组成, 这些晶核的俘获面积覆盖的衬底总面积的百分率是 $n_x m_\mathrm{a}/N_0$. 在这个范围内后来到达的原子将被稳定晶核俘获, 不能形成新的稳定晶核. 在另外的百分率为 $(1-n_x m_\mathrm{a}/N_0)$ 的衬底面积内有一定密度的单个增原子, 后来到达的原子可以和先到的还没有再蒸发的增原子形成新的稳定晶核. 因此稳定晶核密度的增长速率可以表示为

$$\mathrm{d}n_x/\mathrm{d}t = J_1(1-n_x m_\mathrm{a}/N_0) \tag{9.17}$$

由此式可见, $\mathrm{d}n_x/\mathrm{d}t$ 随 n_x 的增大而不断减小, 当 $\mathrm{d}n_x/\mathrm{d}t$ 趋于 0 时, n_x 趋于它的饱和值 N_x, 此时有 $1-N_x m_\mathrm{a}/N_0=0$(即衬底上不再存在可以形成新晶核的范围), 即 $N_x=N_0/m_\mathrm{a}$, 由此得到

$$N_x = N_0/m_\mathrm{a} = N_0\exp[-(E_\mathrm{a}-E_\mathrm{d})/kT] \tag{9.18}$$

此式说明: 起始不完全沉积条件 (较高温度) 下经过较长时间沉积后达到的饱和晶核密度 N_x 随 T 的下降而下降, 并且饱和晶核密度 N_x 和沉积速率 R 无关. 由此式可见, 测定 $\ln N_x$ 和 $1/T$ 的直线关系后可以得到 $(E_\mathrm{a}-E_\mathrm{d})$. 图 9.3 是饱和稳定晶核密度随 $1/T$ 的变化曲线, 对于一系列给定的吸附能和扩散激活能之差 $(E_\mathrm{a}-E_\mathrm{d})$ 饱和稳定晶核密度随温度的下降而下降.

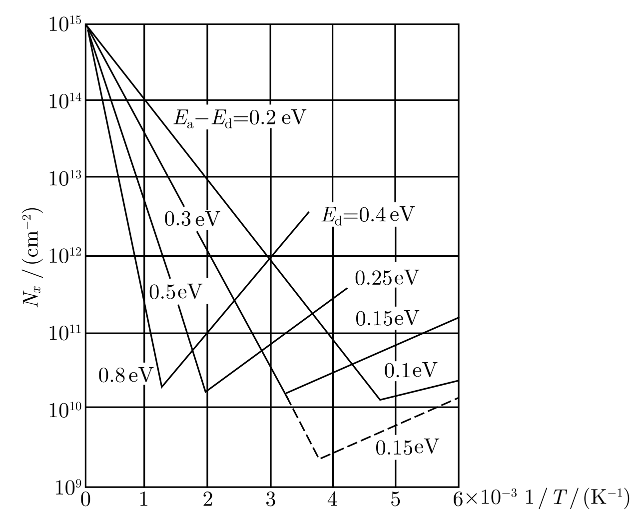


图 9.3 饱和稳定晶核密度随 $1/T$ 的变化 (实线 R=0.1nm/s, 虚线 R=0.001nm/s)

为了得到稳定晶核密度随时间的变化, 可以对 (9.17) 式积分并利用 $N_x=N_0/m_\mathrm{a}$ 后得到

$$n_x = N_x[1-\exp(-J_1 t/N_x)] \tag{9.19}$$

此式中的成核率 J_1 和 R 有关, 即式中的时间常数 N_x/J_1 和 R 有关 (但饱和晶核密度 N_x 和沉积速率 R 无关), 由 (9.16′) 可见, R 愈大, 时间常数愈小, 达到饱和 N_x 所需时间愈短. 此式还可以在 t 小时展开为 $n_x = J_1 t$. 实验上测定 n_x 和 t 的关系后可以从起始的 $\mathrm{d}n_x/\mathrm{d}t$ 得到成核率 J_1.

在较低温度的起始完全沉积 ($R\tau_\mathrm{a}m_a$ 或 $Rv\tau_\mathrm{a}^2 > 2N_0$) 的情形下, 这时衬底在 $i=1$ 时到处能够形成含两个原子的稳定晶核. 设 $R\tau_\mathrm{a}m_\mathrm{a} = 2N_0$ 时, 单位面积有 N_x 个稳定晶核. R 增大到 $R\tau_\mathrm{a}m_\mathrm{a} > 2N_0$ 时衬底上稳定晶核密度 $N_x' > N_x$. 这时每个稳定晶核的俘获范围 $m_\mathrm{c} = N_0/N_x'$ 也相应小于 $m_\mathrm{a} = N_0/N_x$. 这时 m_a(其中包含驻留时间 τ_a) 实际上不起作用, 因为扩散步数达到 $m_\mathrm{c}(< m_\mathrm{a})$ 时, 单原子就被稳定晶核吸收. 因此, 和 (9.8) 式类似, m_c 等于单原子被俘获前的扩散时间 (俘获时间)τ_c 和扩散速率 v 的乘积, 即 $m_\mathrm{c} = v\tau_\mathrm{c}$($m_\mathrm{a}$ 则等于再蒸发前的扩散时间 τ_a 和扩散速率 v 的乘积, 即 $m_\mathrm{a} = v\tau_\mathrm{a}$, $\tau_\mathrm{a} > \tau_\mathrm{c}$). 由于稳定晶核密度大, 单原子都会被稳定晶核吸收, 不能形成新晶核, 所以每一稳定晶核周围一般只有一个单原子, 因此衬底上的稳定晶核密度 N_x' 和单原子密度的稳态值 N_1' 应该相等 ($N_1' = N_x'$). 和 (9.11) 式类似, $N_1' \approx R\tau_\mathrm{c}$, 这样, 我们就得到起始完全沉积时的稳定晶核密度为

$$N_x' = N_0/m_\mathrm{c} = N_0/v\tau_\mathrm{c} = N_0R/N_1'v$$

利用 $N_1' = N_x'$ 和 (9.7) 式后得到

$$N_x'^2 = N_1'^2 = N_0R/v = (N_0R/\nu)\exp(E_\mathrm{d}/kT) \tag{9.20}$$

或

$$N_x' = N_1' = (N_0R/v)^{1/2} = (N_0R/\nu)^{1/2}\exp(E_\mathrm{d}/2kT) \tag{9.20′}$$

这说明在一定的沉积速率下, 再蒸发不再起作用 (起始完全沉积) 时, 饱和稳定晶核密度随 T 的下降而增大 (图 9.3 的低温段, 图中给出一系列 E_d). 这是由于 T 下降使扩散速率 v 变小, 同一时刻在衬底上扩散的原子数增多, 俘获面积减小, 从而使饱和稳定晶核的密度随 T 的下降而增大.

而起始不完全沉积时, 虽然 T 从高温降下来使扩散速率 v 变小, 但是由于再蒸发作用更快地减弱, 使单原子的驻留时间 τ_a 更快地增大, 使俘获面积 $m_\mathrm{a}(= v\tau_\mathrm{a})$ 随 T 的下降而更快地增大, 从而使饱和稳定晶核的密度随 T 的下降而减小.

总之, 图 9.3 中以 $\log N_x(N_x')$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标, 高温段的直线随 $1/T$ 的增大而下降, 其斜率是负的 $-0.43(E_\mathrm{a} - E_\mathrm{d})/k$(其中的 0.43 由公式中以 e 为底的对数改为图中以 10 为底的对数而引起), 图中 E_a 和 E_d 的比值固定为 3:1, $1/T$ 为 0 处的截距是 N_0[见 (9.18) 式, 其值为 $10^{15}/\mathrm{cm}^2$]. 低温段则相反, 其直线斜率是正的 $0.43E_\mathrm{d}/2k$, 相应的斜率也有几个, 延伸到 $1/T$ 为 0 处的截距是 $(N_0R/\nu_1)^{1/2}$[见

(9.20) 式, 如以 $R = 6 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$, ν=10^{12}/s 代入, 其值为 $10^9/\text{cm}^2$]. 图中还给出了 R 改变两个量级引起的低温段的变化. 高温段和低温段的转折点是起始不完全沉积和起始完全沉积的界限. 由于沉积过程的统计性质, 这种转折不会如图所示的那样尖锐, 而是比较平缓, 已有的实验结果也说明了这一点. 实验还说明, 高温段实际上只能从转折点延伸一小段, 温度高时, 再蒸发速率很大, 成核速率很小, 要达到饱和的 N_x 很难.

9.5 临界晶核为多个原子时的稳定晶核密度

临界晶核中的原子数 i 大于 1 的饱和稳定晶核密度公式比上述 N_x 和 N_x' 公式复杂, 但是它们的推导过程是类似的. 实际的临界晶核俘获增原子的过程和增原子的浓度梯度有关, 即这一过程和增原子的扩散方程有关, 考虑扩散方程后可以得到比较精确的俘获率. 下面简单介绍扩散方程引入后对成核率的影响.

如前所述, 起始不完全沉积的最初阶段中增原子的驻留时间是 τ_{a}. 随着稳定晶核的不断增多, 增原子的实际驻留时间 τ 将小于再蒸发决定的 τ_{a}. 两者的关系可以用如下的论述获得, $1/\tau_{\text{a}}$ 是增原子由于再蒸发引起的损失率, $1/\tau$ 是增原子再蒸发引起的损失率和增原子通过扩散被晶核俘获引起的损失率之和, 因此 $1/\tau_{\text{a}}$ 加上增原子被晶核俘获引起的损失率就等于 $1/\tau$. 显然, 增原子被晶核俘获率和稳定晶核密度 n_x 成正比, 和增原子密度 n_1 成正比, 还和扩散速率 v 成正比. 用上面的俘获面积可以定性地或半定量地讨论增原子的被俘获率. 要更定量地讨论被俘获率需要利用增原子的扩散方程. 扩散方程的边界条件是：稳定晶核的边界上增原子密度是零, 而远离稳定晶核的地点上的增原子密度是由起始不完全沉积条件或起始完全沉积条件决定的稳态值. 这样从远离稳定晶核的地点到稳定晶核的边界就产生了一个密度梯度, 引起增原子向稳定晶核的定向流动. 如果进行适当的简化 (忽略亚稳晶核的影响等), 可以用简化的扩散方程表示这个过程[1,2].

在这个简化的扩散方程中各种大小不同的稳定晶核用平均大小为 w_x 的一种晶核代替, 它的密度是 n_x. 随时间和距离而变的增原子密度函数以圆形稳定晶核的中心为原点, 扩散方程中包含的项有: ①某一地点扩散流的进出之差 (散度); ②沉积率 (如果晶核的覆盖面积百分数 Z 已经较大, 则乘以 $1-Z$ 进行修正); ③再蒸发率和俘获率决定的增原子损失率, 这三项决定增原子密度函数随时间的变化率. 给出上述边界条件后解方程即可得到扩散流, 并且进而得到增原子的被俘获率. 计算得出的结果说明：成核率, 即增原子的被俘获率随覆盖的面积 Z 的增大而略有增大, 并且可以表示为 $\sigma n_x n_1 v$, 其中的 σ 是俘获数, n_x、n_1 分别是稳定晶核和增原子密度, v 是扩散速率. 和 (9.16) 式比较后可以看出, 利用扩散方程的结果是：成核率增大了 σ 倍. 只需要数量级时, σ(Z 的函数) 可以用常数代替, 如对临界晶核,

σ 等于 2~4, 对稳定晶核, σ 等于 5~10.

临界晶核和稳定晶核的几何形状对覆盖的面积百分数 Z 有较大影响, 晶核中原子数相同时半球状的三维晶核的覆盖度比二维圆形晶核的覆盖度小得多, 相应地两种情况下对扩散方程中的沉积速率项的修正不同, 从而影响薄膜的成核和长大.

衬底上的成核位置有随机性, 为了处理多个晶核的成核和长大, 有的论文简单地把它们简化为周期排列. 显然这和实际情形有较大差别.

9.6 成核长大动理学的透射电子显微镜研究

由于晶核尺寸很小, 常用的实验方法是透射电子显微术 (TEM), 图 9.4 是透射电子显微术样品的制备图, 图中的 PC 样品是空气中解理的 NaCl 晶体上蒸 Au160s 的结果, 图中 1、2、3、4 样品是超高真空中解理的 NaCl 晶体上蒸 Au 的时间为 160s、80s、40s、20s(秒) 的样品. 为进行透射电子显微镜观测, 蒸 Au 后再在样品上蒸发一层约 20nm 的非晶 C 膜, 使 Au 岛黏附到 C 膜上, 将带有 C 膜的 NaCl 晶体放入蒸馏水中, 黏附有 Au 岛的 C 膜就漂浮在水面上供电镜铜网捞取后进行观测. 从示意图可见, 超高真空中解理的 NaCl 晶体上的 Au 岛的密度远小于空气中解理的 NaCl 晶体上的密度, 原因是空气中解理的 NaCl 晶体上有许多缺陷引起优先成核. 从超高真空中解理的 NaCl 晶体上的 Au 岛密度随蒸发时间的变化可以得到比较准确的成核率 J.

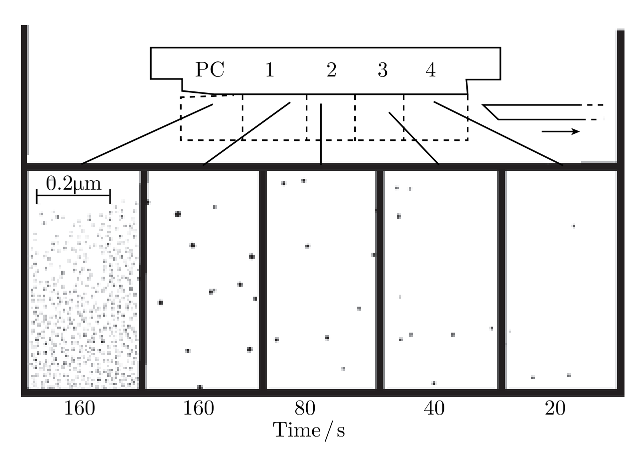


图 9.4 空气中和超高真空中解理的 NaCl 上 Au 岛密度的透射电镜样品

1970 年代一些实验小组就从碱卤化合物单晶上沉积金属的实验得出[1]：成核率 J 和沉积率 R 的平方 R^2 成正比, 从而由 (9.16′) 式肯定碱卤化合物单晶上一些贵金属的临界晶核只包含一个原子. 他们还从广泛的温度范围内的成核率、饱和稳

定晶核密度和温度 T 的关系得到吸附能和扩散激活能 (和成核长大理论公式进行比较后得到). 表 9.1[1] 是不同作者在 NaCl 和 KCl 晶体表面上得到的 Au 和 Ag 的吸附能 E_a 和扩散激活能 E_d 的一些数据的汇总. 表中吸附能的误差较小, 有些扩散激活能的误差较大, 主要原因是: 扩散激活能的值较小, 测量的不是直接的扩散结果, 测量的温度范围不够广.

表 9.1　Au、Ag/碱卤化物的吸附能和扩散激活能

样品	E_a/eV	E_d/eV
Au/NaCl	0.68～0.74	0.27～0.36
Au/KCl	0.66～0.71	0.21～0.28
Ag/NaCl	0.61～0.65	0.18～0.24
Ag/KCl	0.41～0.53	0.08～0.31

实际上对只有几个原子的稳定晶核来说, 透射电子显微术的分辨率是不够的, 图 9.5[1] 充分说明了这一点. 图中 A 曲线是常规观测的 Au/KCl 样品中晶核数 N 随时间 t 而增大的结果, B 曲线是 Au/KCl 样品上再蒸发少量 Cd 后观测的结果, 由于 Cd 原子缀饰在 Au 晶核的周围, 而不会自己成核 (Cd 原子在 KCl 样品上的吸附能很小, 很容易再蒸发), 因此 B 曲线在短时间内引起的晶核数的增大来源于原来看不见的 Au 晶核经 Cd 缀饰后看到了. 由此可见, 测量起始成核率的实验难度较大, 测量饱和稳定晶核密度的实验难度较小, 因为后一实验中绝大多数晶核已经长得较大. 下面两章介绍的在超高真空中用扫描隧道显微镜 (STM) 观测金属和半导体表面的成核长大过程的实验精确度很高, 可以分辨单独的增原子, 主要是 STM 的分辨率比 TEM 高.

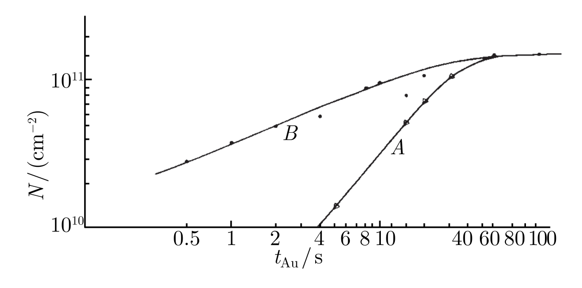


图 9.5　不蒸Cd(A曲线) 和蒸少量Cd进行缀饰 (B曲线) 的 Au/KCl 样品中的晶核数N

9.7　合并过程和熟化过程的影响

图 9.6[1] 是薄膜成核长大较长时间后稳定晶核尺寸分布的一些计算结果, 其中 (a) 表示单原子扩散是主要的长大过程, 这里的晶核数 ρ_k 随晶核尺寸 r_k 的增大而

增大, 到达峰值后迅速下降; (b) 表示沉积原子直接打到稳定晶核是主要的长大过程 (单原子扩散不是主要的), 这里的晶核数随晶核尺寸的增大大体上保持不变, 在较大值处迅速下降; (c) 表示多原子晶核的合并过程 (晶核本身不扩散) 已经是重要的长大过程, 此时的分布图出现两个峰值, 显然, 晶核的长大合并过程在薄膜成核长大的后期才显著; (d) 表示多原子晶核的扩散也是重要的长大过程, 它们使分布图的峰值向大尺寸延伸, 峰形也平缓得多. 这些结果是理论上解 (9.1) 和 (9.2) 的许多个联立方程后得出的, 但已在这些方程中增加有关晶核合并和多原子晶核扩散的相应的项.

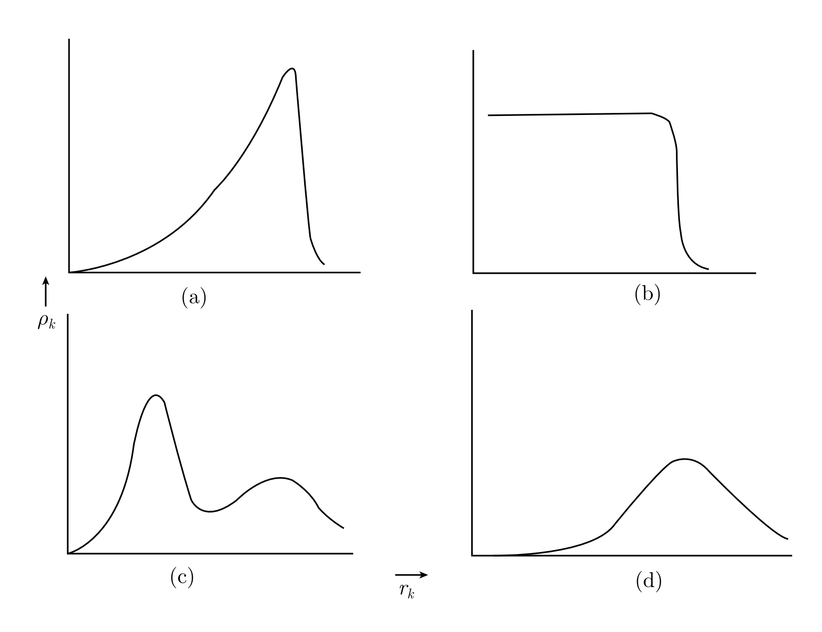


图 9.6 稳定晶核尺寸的分布, 主要的长大过程分别是：单原子扩散 (a), 单原子直接沉积到稳定晶核 (b), 多原子晶核合并 (晶核本身不扩散)(c), 多原子晶核的扩散 (d)

多原子晶核的扩散引起的合并过程和这些晶核的扩散速率有关, 一般来说, 原子数少的晶核扩散激活能小, 扩散速率大. 但是也有一些研究工作用平均的晶核扩散速率进行简化处理. 晶核扩散的具体机制对扩散速率有影响, 一般来说, 小的晶核可以整体进行扩散, 即扩散前后的原子几何组态不变, 但大的晶核整体扩散的激活能可能太大, 特别是晶核和衬底有外延关系时更是如此. 这时晶核中的原子可以分别进行扩散, 例如在正方衬底上排列成正方形的含四个原子的晶核可以如图 9.7 所示的两种方式分步迁移[6], 其中分成两行切变迁移比单个原子分别移动可能更容易实现. 在六角密排衬底上排列成平行四边形的含四个原子的晶核可以分成两行先后迁移, 使扩散激活能降低.

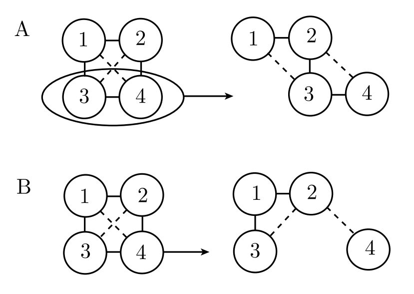


图 9.7 含四个原子的晶核的两种分步迁移方式

还有一种使稳定晶核尺寸变大、密度下降的过程, 即所谓的熟化 (ripening) 过程. 这种过程发生在沉积速率很小的场合或沉积停止以后的退火过程中. 热力学告诉我们, 和液滴或小颗粒平衡的气相分子或原子的气压高 (气相原子密度大). 气相的气压 P 和液滴或颗粒半径 r 的关系是[7]

$$P/P_0 = \exp(2\gamma\Omega/rkT)$$

这里 P_0 是平的液面或固体表面上 (r 是无穷大) 的平衡压强, γ 是液滴或颗粒的表面张力, Ω 是液滴或小颗粒内原子的体积, k 是玻尔兹曼常量, T 是绝对温度. 这个结果也可以定性地应用到薄膜生长过程, 即球冠状晶核和衬底上的增原子密度 (相当于压强) 也有类似的关系, 于是小晶核周围的增原子密度大, 大晶核周围的增原子密度小. 这样, 增原子从小晶核周围向大晶核周围扩散, 增原子扩散走后, 小晶核的沿边原子可以不断蒸发到衬底, 使小晶核缩小直到消失, 相应地大晶核长大. 这就是熟化过程. 熟化的结果是稳定晶核尺寸增大、密度下降. 但是, 这种过程比较缓慢, 而常规的薄膜生长过程从气相沉积下来的增原子密度很大, 把晶核半径 r 不同引起的增原子浓度的差别掩盖了起来, 所以一般的成核长大理论经常忽略熟化过程. 在退火过程中, 不能将它忽略, 特别在晶核半径 r 处于纳米量级时, 大小晶核周围的增原子密度可以有显著的差别.

9.8 成核长大过程的计算机模拟

上述经典理论一般认为稳定晶核以密排的规则几何形状生长, 最近的扫描隧道显微镜研究得出, 在较低温度下稳定晶核实际上以多枝杈的几何形状生长, 即分形生长[6], 其图形和 1980 年代初出现的扩散限制聚集 (diffusion limited aggregation, DLA) 模型[8,9] 得到的计算机图形很相似.

图 9.8(a) 是 DLA 模型的示意图, 它根据原子扩散后相遇即黏附的原则进行聚集. 首先在正方格子中放一个黑色原子 I 为核心, 后来的原子在远处的圆周 (离核心的距离为 $r_{\max}$+5 个格子间距, $r_{\max}$ 是黏附原子离核心最远的距离) 上随机产

生, 用 0~1 之间的随机数乘 2π 作为原子的产生地点. 原子产生后做扩散运动, 每次扩散一个格子间距, 扩散的方向由 0~1 之间的随机数决定, 如 0~0.25 之间向北, 0.25~0.50 之间向东, 等等. 经过一定时间扩散到核心原子和黏附原子的最近邻位置后立即停下 (如图中走了 t_1 步的 S_1 原子). 随后类似地产生后续原子, 并不断进行类似的扩散, 直到停留在晶核的最近邻位置上. 为了节省计算机时, 可以放弃图中远离中心达到 $3r_{\max}$ 的原子 (如图中走了 t_2 步到达 K 处的的 S_2 原子), 再产生下一个原子. 这个模型中每次只有一个原子在扩散.

图 9.8(b) 是由 DLA 模型形成的图形, 由图可见, 它的枝杈的宽度很小, 只有一二个原子的尺寸. 为了模拟六角密排衬底上的薄膜生长, 可以将上述格子改为六角密排格子进行类似的模拟. 如果模拟中允许黏附的原子有一定概率沿晶核边界从一配位的位置迁移到二配位, 以至三配位的位置 (六角密排衬底), 得到的就是 (c) 的图形, 此时枝杈的宽度已达到了约四个原子的尺寸. 按照第十三章介绍的方法, 得到图 9.8 中 (b) 图形的分数维为 1.66, 而 (c) 的分数维比 1.7 略大. 沿边迁移概率愈大, 得到的图形的枝杈愈宽, 直到得到密排的规则图形, 即图形的分数维逐步增大到规则图形的 2 维. 仔细研究黏附原子在六角密排衬底上沿晶核边界的迁移后发现, 这里需要考虑几种不同的迁移过程, 它们有不同的激活能, 对此我们将在下一章的 10.2 节结合 STM 的实验结果进行讨论.

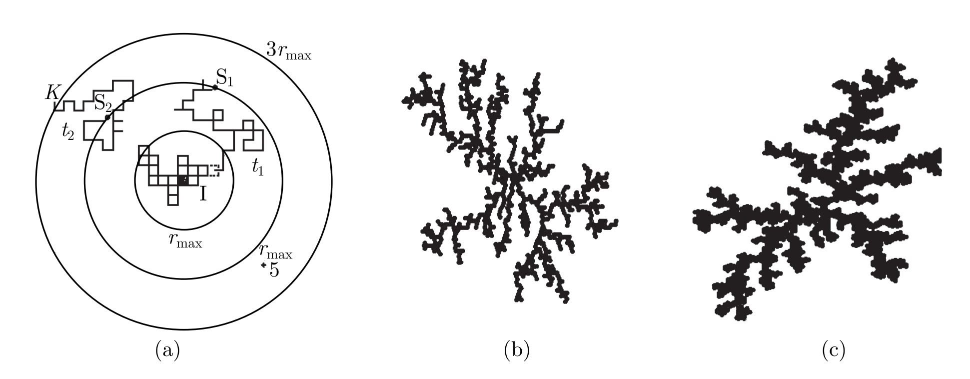


图 9.8　稳定晶核的分形生长, 扩散限制聚集 (DLA) 模型 (a), DLA 模型得到的图形 (b), 六角密排衬底上黏附原子沿晶核边界迁移到二配位位置得到的图形 (c)

DLA 模型中每次只有一个原子在扩散, 而实际的薄膜生长有许多个核心, 计算机模拟多中心生长时先给出例如 512×512 的正方格子, 由两个独立的 0~1 之间的随机数确定原子的产生位置, 随后它做扩散运动. 根据设定的温度和表面扩散激活能得出扩散一步的时间. 再根据设定的原子沉积速率得出原子扩散多少步下一个原子就会到达. 下一个原子到达后和前面到达的原子一起做扩散运动. 这样, 愈来愈多的原子的扩散运动持续一定时间后, 会有两个原子相遇, 此时可以设定它们

成为稳定核不再分离, 也可以设定它们不再运动. 继续这样的模拟后可以得到一系列晶核. 如果在单原子在台面上扩散的同时, 允许黏附原子有一定概率沿晶核边界从一配位的位置迁移, 就可以得到宽枝杈的、以至密集的晶核形貌[10]. 在具有台阶的邻晶面上也可以进行类似的模拟, 得到的结果说明, 如果增原子的扩散总步数不够大时, 在邻晶面的台面上形成一系列晶核, 当扩散总步数超过台面宽度的平方 10%~20% 时, 增原子都可以扩散到台阶边缘而不在台面上成核, 引起后面 11.1 节要介绍的台阶流动现象.

多个核心的薄膜分形生长和 DLA 生长还有一点不同, 薄膜生长时沉积原子到达的衬底位置是随机的, 即它们既可以在枝杈的外缘沉积, 也可以在枝杈的内部沉积, 而 DLA 模型中后续的原子只能在枝杈以外的远处产生, 因此薄膜分形生长图形的分数维应当比 DLA 图形的 1.66 大.

从以上的简单介绍中可以看到, 对于薄膜生长初期过程的计算机模拟一般立足于各种速率过程, 原则上讲, 只要知道了各个过程的动理学参数, 通过联合各个独立过程并且分别给以一定的比重, 就可以相当详尽地描述薄膜的生长过程.

在较厚薄膜生长的研究中, 计算机模拟也有重要的作用. 在早期的计算机模拟中主要的模型有弹道沉积模型 (气相原子以一定角度直线运动沉积到衬底)、固–固模型 (气相原子垂直沉积到衬底) 等. 通过这些模型的研究对薄膜生长机制 (例如对薄膜中的柱状晶粒间微空洞的形成) 加深了解.

9.9 厚膜的生长

利用蒸发和溅射方法制备较厚薄膜时沉积率一般很快, 增原子很难有足够的时间扩散到能量低的平衡位置上去, 很快的沉积率还使成核密度很大, 因此即使二维生长的热力学条件得到满足, 薄膜生长也表现为三维岛状生长, 这就是动理学粗糙化现象. 从台阶边下降的势垒对岛状生长也有促进作用 (此势垒抑制增原子的跌落). 很快的沉积率还使晶核来不及选择最佳取向, 因此即使用单晶体衬底, 也得不到取向一致的晶核, 从而使最后形成的薄膜是多晶或有一定角分布的织构.

随着沉积过程的延续, 逐渐长大的小岛相连成网络状, 只留下少量孤立的空白区. 继续沉积的原子填补空白区使薄膜连成一片表面粗糙的薄膜, 一般情况下形成连续薄膜的厚度约为10nm. 少数低熔点元素 (如Ga, 熔点仅约30°C) 薄膜的平均厚度达几十纳米时仍由许多球冠状小岛组成[7], 这是由于球冠状小岛的总自由能低, 只要表面扩散很容易进行, 球冠状小岛将自发地形成. 沉积过程的延续使小岛相连成网络, 并且最终形成比较平坦的薄膜.

连续多晶薄膜形成后各个晶粒随膜厚的增加竞相向上生长, 形成薄膜的柱晶结构, 图 9.9 是溅射薄膜微结构随沉积温度和气压的变化的示意图[11], 其中气压很低

的区域也可以用来表示蒸发薄膜的结构变化. 从图可见, 低温的 1 区 ($T/T_{\rm m} < 0.3$, $T_{\rm m}$ 是熔点) 柱晶直径细小, 柱晶周围有大量微空洞和微裂缝, 它们的形成原因是快速向上生长的柱晶挡住了以一定角度倾斜沉积的原子. 中温的 2 区 ($0.3 < T/T_{\rm m} < 0.5$) 柱晶直径增大, 柱晶周围的微空洞和微裂缝已被晶粒边界代替, 其原因是原子的表面扩散加快使沉积原子填补了空洞和裂缝. 高温的 3 区 ($T/T_{\rm m} > 0.5$) 柱晶已被尺寸更大的等轴晶代替, 其原因是发生了再结晶以降低界面能. 图中的 T 区由难以区分的纤维状晶粒组成, 蒸发薄膜中没有这一过渡区.

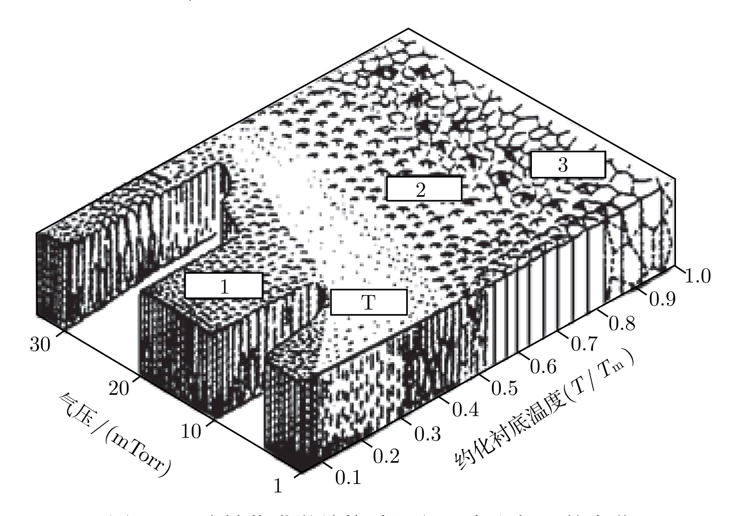


图 9.9　溅射薄膜微结构随沉积温度和气压的变化

多晶薄膜中除了大量晶界、微空洞等缺陷之外, 还存在着显著的内应力. 内应力可以区分为内禀内应力和热内应力. 内禀内应力的形成原因有：能量较高的离子不断注入表面层引起的压应力, 微空洞等力图收缩表面引起的张应力以及衬底对薄膜晶粒的约束引起的应力等. 热内应力主要来自衬底和薄膜热膨胀系数之间的差别. 显然, 随着膜厚的增大 (微米量级), 内应力也不断增大, 在工艺条件没有控制好时, 过大的内应力会使薄膜中出现宏观裂缝或使薄膜从衬底剥落.

参 考 文 献

[1] Venables J A, et al. Rep. Prog. Phys., 1984, 47: 399.

[2] Venables J A. Philos. Mag., 1973, 27: 697.

[3] Robertson D, Pound G M. J. Cryst. Growth, 1973, 19: 269.

[4] Abraham F F. J. Chem. Phys., 1969, 51: 1632.

[5] Lewis B, Campbell D S. J. Vac. Sci. Technol., 1967, 4: 209.

[6] Zhang Z Y, Lagally M G. Science, 1997, 276: 377.

[7] 杜经宁, 等. 电子薄膜科学. 第 5 章. 黄信凡, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1997.

[8] Witten T A, Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400.
[9] Meakin P. Phys. Rev., 1983, A 27: 1495.
[10] 吴锋民, 等. 物理学报, 1998, 47: 542.
[11] 朱贤方, 等. 物理, 1998, 27: 37.

第十章　金属薄膜的生长

在很多情况下, 薄膜的生长过程远离平衡条件, 需要采用先进的分辨率高的观测方法. 在传统的薄膜研究手段中, 通常采用扫描电子显微术 (SEM)、透射电子显微术 (TEM)、俄歇电子谱 (AES)、反射高能电子衍射 (RHEED)、低能电子衍射 (LEED) 等方法. 近年来, 随着观测技术的提高, 如热原子散射技术、低能电子显微术, 特别是扫描隧道显微术 (STM) 等观察手段的进展, 使直接观察超薄膜生长过程成为可能, 并且发现了许多新的有趣的现象, 加深了人们对薄膜生长机理的理解[1]. STM 的高分辨率使它可以和场离子显微术 (FIM) 一样直接观察单个原子的扩散过程, 并可以从平均平方位移和时间的线性关系的斜率得到扩散系数. 它和场离子显微术相比的优点是, 观察的面积显著大于 FIM 的针尖台面, 以及观察的材料不限于少数难熔金属. 由于这些工作富有创新性, 不少论文发表在 Science, Nature, Phys. Rev. Lett. 等重要期刊上. 下面首先介绍金属超薄膜生长过程, 接着介绍多层金属薄膜 (如巨磁电阻多层薄膜、重轻元素交替组成的周期性多层膜等) 的生长. 金属薄膜生长过程最简单, 在本章中先作介绍, 下面的第十一章和第十二章分别介绍半导体薄膜和氧化物 (如高温超导体、巨磁阻氧化物等) 薄膜的生长.

10.1　金属超薄膜的成核过程

在金属薄膜成核过程中, 在不同的温度条件下, 临界核的原子数是不同的. 如上一章所述, 电子显微镜研究薄膜的成核过程后得出：在较低温度下, 临界核可以是单个增原子, 而二聚体一般就是稳定晶核. 但这是根据饱和核密度实验结果和成核理论比较后得到的结论, 并不是直接的实验结果 (TEM 一般不能发现只有几个原子的晶核).

Brune 等[2] 利用超高真空扫描隧道显微镜研究了 Ag 在 Pt(111) 上的成核过程, 观察到在 50~110K 温度范围内, Ag 原子的临界晶核是单个增原子, 二聚体就是稳定晶核. STM 由于针尖有一定的尺寸, 使单个原子和二聚体核的像变大, 以致 STM 图像中它们的亮点尺寸比原子和二聚体的尺寸显著地大, 从而难以把它们区别开来. Bott 等[3]也得出 Pt(111) 上的 Pt 增原子的亮点直径为 0.7~0.8nm, 比原子直径 0.2~0.3nm 约大两倍. 但是, 根据可以精确控制的覆盖度实验值和晶核密度之比可以得到晶核中的平均原子数. 例如 Brune 等得出：如图 10.1(a) 和 (b)[2] 所示, 50K 下覆盖度 Θ 为 0.007ML 和 0.12ML 时, 晶核的平均大小分别为 1.6 和 2.8 个原子.

图 10.1(c) 是 50K、60K、75K 和 80K 下晶核的密度和覆盖度的双对数曲线. 从图可见, 50K 和 60K 下曲线符合二聚体核的理论直线 (图中的虚线), 而 75K 和 80K 下晶核的密度分别在覆盖度 Θ 为 0.006ML 和 0.005ML 时开始偏离直线趋向饱和. 这是由于晶核已经在长大, 如 75K 下 Θ 为 0.0024ML、0.006ML、0.03ML 和 0.06ML 时, 晶核的大小分别为 2.4、2.6、6.4 和 11.9 个原子. 当温度高于 110K, 他们观察到 Ag 二聚体可以作为整体进行扩散, 并且可以分解为两个增原子.

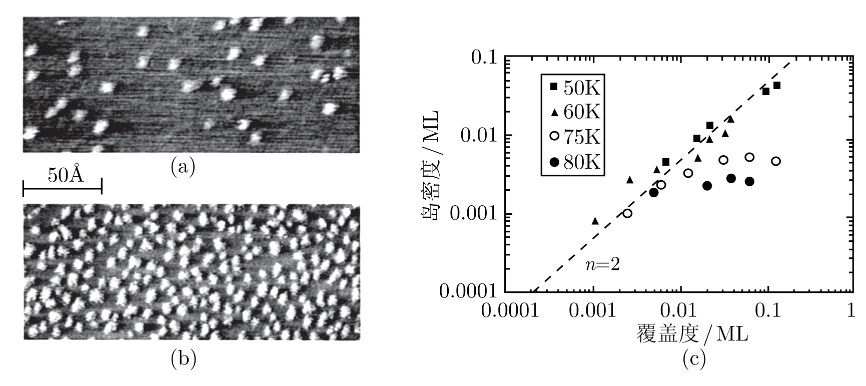


图 10.1 50K 时 Ag/Pt(111) 生长的 STM 图像[2], 覆盖度为 0.007ML(a) 和 0.12ML(b), 右侧图 (c)50K、60K、75K 和 80K 下晶核的密度和覆盖度的双对数曲线

75K 下随覆盖度的进一步增大 (0.01~0.03ML), 薄膜生长由成核向晶核长大转变, 此时除了晶核的尺寸增大、密度增加速度变缓之外, 晶核的形状开始呈明显的 “Y” 状 (估计晶核中原子数超过 7 后开始分叉). 覆盖度更大时出现核的合并, 已长大的晶核相互连接形成更大的团簇, 覆盖度增大到单原子层量级时形成连续膜.

在二聚体是稳定晶核的情况下成核理论的速率方程最为简单, 根据这种情况下的饱和晶核密度 N 和温度 T(65~110K) 的关系, 即根据图 10.2 中 $\log N - 1/T$ 的实验线性关系 (不包括图中左侧偏离直线的 120K 的点) 的斜率得出：Ag 原子在 Pt(111) 面上的扩散激活能 $E_{\rm d}$ 是 157meV.

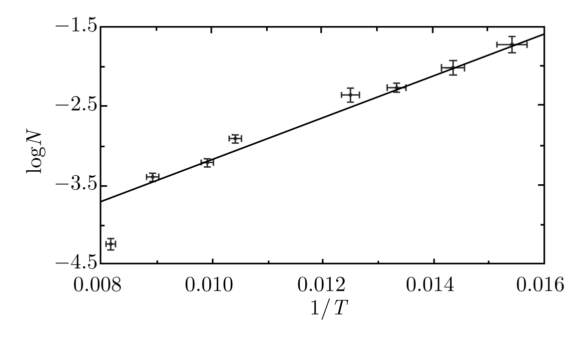


图 10.2 从饱和核密度 N 和温度 T 的关系得出 Ag 在 Pt(111) 面上的扩散激活能[2]

10.2　二维晶核的形貌

随着衬底温度和沉积速率的不同, 二维晶核的生长会呈现出不同的形貌, 如分形、枝晶形状和密排规则形状等.

10.2.1　二维岛的分形生长

Hwang 等[4] 对 Au 在 Ru(0001) 面上生长的观察得到：在较低温度下 (300K), 沉积速率为每秒 0.2 单原子层 (ML), 覆盖度为 0.3ML 时, Au 膜的生长图形呈典型的分形图形, 枝杈的宽度约 10nm(图 10.3). Brune 等[2] 在 Ag/Pt(111) 体系中也观察到, 当温度为 110K 时, Ag 膜的图形也具有分形性质, 分形维数为 $D = 1.78$, 比 DLA 生长图形的值 1.66 大得不多, 表明较低温度下金属超薄膜分形生长近似于 DLA 生长.

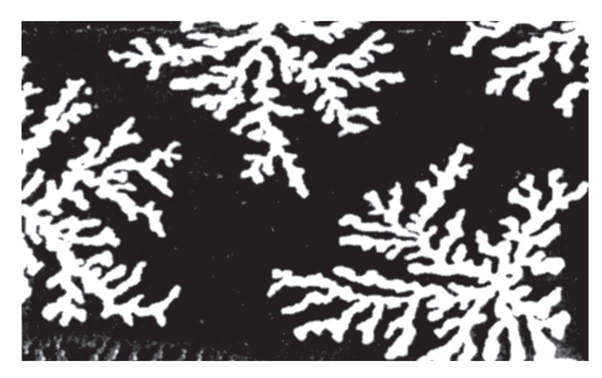


图 10.3[4]　Au 在 Ru(0001) 面上生长的 STM 图像 (800nm×650nm)

Röder 等[5] 的实验得出：Pt(111) 上生长的 Ag 分形岛的枝杈宽度在 110K、160K、220K 时分别为 0.25nm、0.8nm、1.6nm. 而 Ag(111) 上生长的 Ag 分形岛的枝杈更宽, 如 150K 时枝杈宽度为 3.7nm. 实际的薄膜分形的枝杈宽度比 DLA 图形的枝杈宽度 (枝杈宽度 1~2 个原子) 显著地大, 这说明原子黏附到稳定核之后会沿着岛的边缘进一步扩散. 计算机摸拟得出, 沿岛边缘的扩散愈显著, 分形的枝杈愈宽[6].

实验还得出：金属薄膜分形生长仅限于面心立方金属的 (111) 和密排六角金属的 (0001) 等密排六角表面上, 在非最密排的正方 (001) 上还没有观察到分形生长图形. 这里的原因有：①密排六角面上增原子的扩散速率比 (001) 衬底上快得多 (前者的扩散激活能小得多), 因此密排六角面上原子还来不及沿岛周界扩散就被后续的沉积原子钉扎住, 而 (001) 衬底上原子来得及沿岛周界扩散; ②在 (111) 面上晶核的沿边原子越过角位的迁移较慢, 而在 (100) 面上晶核的沿边原子越过角位的

迁移较快; ③六角衬底上要形成密集排列, 沿边原子需要到达三配位的位置, 而正方衬底上要形成密集排列, 沿边原子只需要到达二配位的位置.

看来这里的关键是图 10.4 所示的势垒. 密排六角面上晶核的沿边原子越过晶核角位时, 需要从双配位处迁移到单配位处 (角位) 再到双配位处, 即从横向的双键变为单键再变为双键, 需要克服较高的势垒, 而不越过角位的迁移只需从双配位处迁移到另一个双配位处, 要克服的势垒较低. 正方衬底上沿边原子的配位数始终是 1, 它要越过角位时也只需要从单配位处迁移到另外一个单配位处, 但在越过角位时键的长度将增大, 所以也需要克服势垒, 但是这种过程不牵涉到配位数的变化, 因此正方衬底上的这种势垒比六角衬底小.

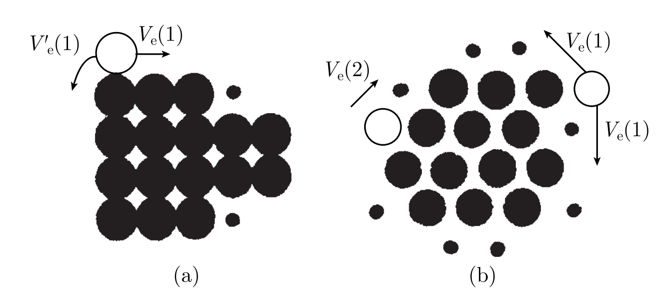


图 10.4 正方衬底 (a) 和密排六角衬底 (b) 上沿岛边扩散的势垒[7]

计算机模拟时设密排六角衬底上绕过岛角的扩散势垒为 $V_e(1)$=0.5eV, 沿台阶的扩散势垒为 $V_e(2)$=0.35eV(绕过岛角的扩散比沿台阶扩散难), 正方衬底上绕过岛角的扩散势垒为 $V'_e(1)$=0.45eV, 沿台阶的扩散势垒为 $V_e(1)$=0.35eV (这里括号里的数字表示横向配位数). 设两种衬底台面上有相同的扩散势垒 0.25eV. 由于密排六角衬底上绕过岛角的扩散比正方衬底上难, 利用这些扩散势垒的模拟得出：在密排六角衬底上的岛近于分形, 而正方衬底上岛的形状接近规则外形[7].

进一步的研究指出[8]：要使模拟得到的图形的枝杈宽度随温度的变化和实验一致, 还需要考虑密排六角衬底上绕过岛角的扩散的各向异性. 如图 10.5 所示, 密排六角衬底上绕过岛角的扩散可以有两种路径：一种是实线箭头表示的路径, 它沿衬底凹沟迁移, 可以称它为沿沟迁移; 另一种是虚线箭头表示的路径, 它要越过衬底原子的顶进行迁移, 可以称它为越顶迁移 (此时要沿沟迁移, 必须向外绕行四步). 设定两种迁移的起步温度不同后, 得到的枝杈宽度在 150～245K 的范围内和实验曲线符合得很好, 得到的图形和实验图形也一致, 例如可以得到分形到枝晶状图形的转变. 需要指出的是 STM 实验得到的枝杈宽度必须去除针尖引起的宽化, 这种修正需要准确的沉积原子的覆盖度, 再按岛的形状比较 STM 图形的覆盖度和实际覆盖度, 就可以把宽化因素确定下来进行修正.

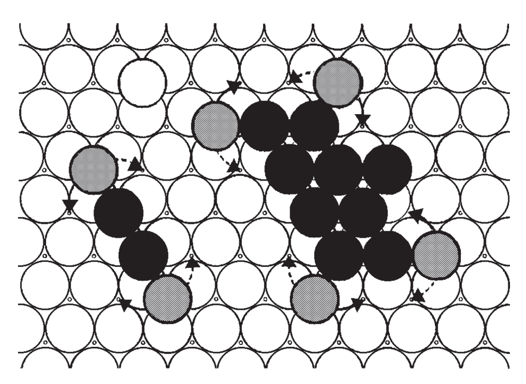


图 10.5　密排六角衬底上绕过岛角的扩散的两种路径：沿沟迁移 (实箭头) 和越顶迁移 (虚箭头)[8]

10.2.2　二维岛的枝晶状生长

在中等生长温度条件下, 增原子沿核周界的扩散增强, 同时由于衬底表面的各向异性性质, 岛的形状会成为枝晶状. 与上述分形的随机分岔不同, 枝晶的轮廓形成比较规则的外形, 分枝具有一定取向性, 类似于雪花状. 一般认为, 枝晶生长是生长过程的各向异性与随机性共同作用的结果. 随生长条件的不同, 可以观察到由分形生长到枝晶生长的转变. Brune 等[2] 对 Ag/Pt(111) 的系统研究中观察到由分形生长向枝晶生长的转变. 当生长温度为 130K 时, 改变原子的沉积速率, Ag 膜图形就由分形生长转变为枝晶生长. 枝晶图形仍具有自相似性, 其分形维数约为 $D = 1.76$. Pt/Pt(111) 系统的研究中也观察到当生长温度由 180K 增大到 245K 时由分形生长向枝晶生长的转变, 图 10.6(a) 是 245K 时的 STM 图像, (b) 是模拟图形 (考虑到 STM 针尖的影响已将枝杈放宽 0.2nm), 它们的轮廓都呈三角形, 其边沿 $\langle 110\rangle$ 方向, 其顶端指向 $\langle 112\rangle$ 方向. 模拟结果和实际图形一致, 模拟中考虑了角位原子向不同边界沿沟迁移或越顶迁移激活能的不同.

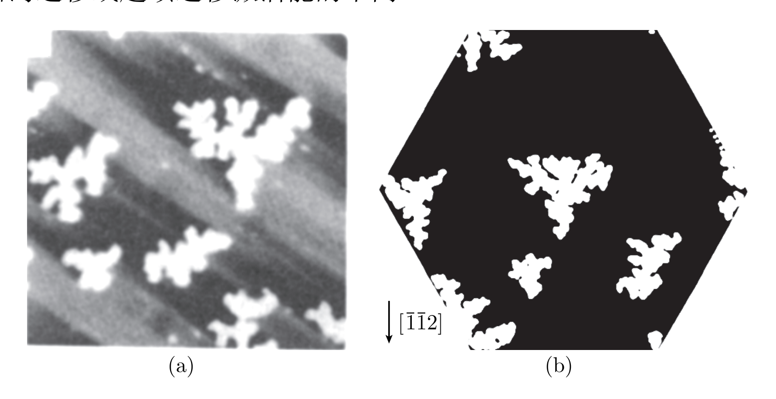
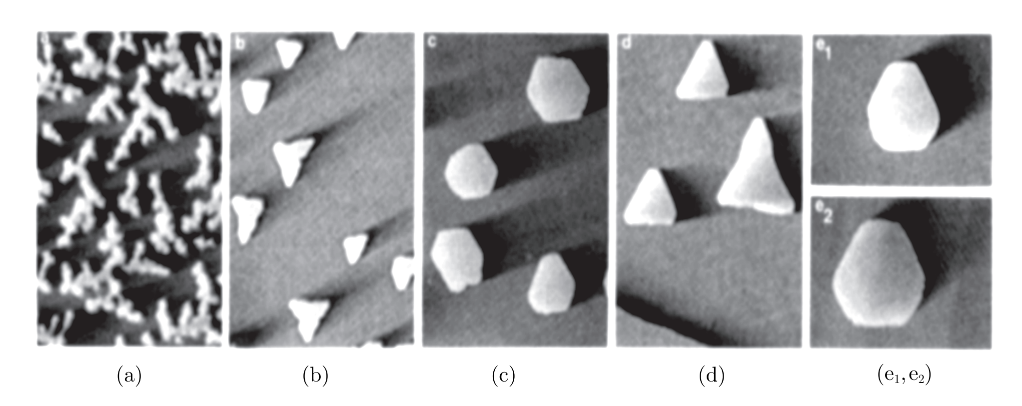


图 10.6　Pt 在 Pt(111) 面上枝晶状生长, STM 图像 (50nm×50nm)(a), 模拟图形 (b)[8]

由于枝晶图形仍具有自相似性, 可以得出分形维数, 也可以把枝晶状生长和分形生长统一为分形生长.

10.2.3 二维岛的规则形状生长

随着生长温度的进一步升高, 增原子在晶核周界上的迁移率也增大, 晶核的生长将由枝杈状转向规则形状生长. 随衬底及生长条件的不同, 晶核的生长形状可以呈现出不同的形状. Michely[9] 等对Pt/Pt(111) 同质外延生长过程的 STM 观察发现, 在 200K 以下, 岛表现为枝杈状的分形. 提高温度后, 表现为规则形状生长 (图 10.7). 如温度为 400K, 晶核的形状呈现出较规则的三角形; 455K 时, 核呈规则的六角形生长; 600K 时又出现三角形, 但和 400K 的三角形相比, 转了 60°; 当生长温度高于 700K 或低温下生长得到的图形在 700K 以上温度退火后, 岛的形状呈较规则的六角形.



(a) (b) (c) (d) (e_1,e_2)

图 10.7 Pt/Pt(111) 外延生长的 STM 图像. T = 200K, θ=0.2ML(a), T = 400K, θ=0.08ML(b), T = 455K, θ=0.14ML(c), T = 640K, θ=0.15ML(d), T = 710K, θ=0.08ML(e_1), T = 425K(e_2) 生长后经 710K 退火 1 分钟[9]

他们认为：700K 以上的生长形貌是由热力学决定的稳定形貌, 而 700K 以下的生长形貌是由动理学决定的形貌. 在动理学决定的条件下存在着两种 $\langle 110\rangle$ 台阶：A 台阶和 B 台阶 (图 10.8[9]), 两种台阶的沿边迁移分别是沿沟迁移和越顶迁移. 在 455K 时, 增原子沿两种台阶的扩散速率相同, 岛的形状呈六边形, 在此温度以下, 沿 A 台阶的扩散远大于沿 B 台阶的扩散, 形成倒三角形岛, 在此温度以上, 沿 B 台阶的扩散远大于沿 A 台阶的扩散, 形成正三角形岛. 这就是说, 不同形状的岛是由于增原子在不同温度下沿不同台阶的迁移率不同引起的. 这种不同台阶的迁移率也来自沿沟迁移和越顶迁移的差别.

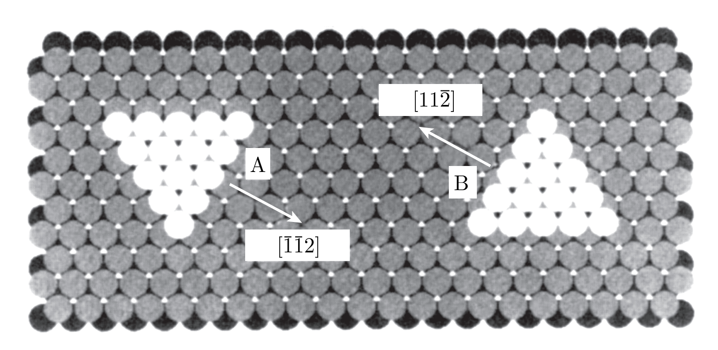


图 10.8　Pt(111) 面上两种不同的台阶[9]

在 Günther 等[10] 对 Au/Au(100) 的生长研究中, 观察到 Au 岛的生长呈近四方形的岛状结构. Stroscio 等对 Fe/Fe(100) 的生长研究中, 观察到 Fe 岛呈四方形 (293~523K). 在其他的一些体系中, 如 Co/Ru(0001), Au/Ru(0001) 等也观察到岛的规则形状生长.

在 (110) 面上岛的生长形状可以成为线状. Röder 等[11] 用 STM 观察 Cu 在 Pd(110) 面上的生长时发现：在 300K 时, Cu 呈一维单原子的线状生长, Cu 线的长度可长达几十纳米, 线的方向沿 Pd⟨110⟩ 方向. 当 Cu 膜的生长温度高于 350K 时, 一维线状的结构转变为二维的片状结构, 宽度约为 1nm, 长度约几到十纳米. 这些现象显然是由于 Pd(110) 是一个原子尺度上皱折的面. Mo 等[12] 对 Si 和 Ge 在 Si(001) 面上的生长的 STM 观察得到类似的线状生长, 这是由于 Si(001) 表面二聚体化重构后, 增原子沿二聚体排列方向的运动比垂直方向的运动更快所致 (见第十一章 11.1 节).

上述这些形貌的形成, 主要受下面的一些因素的影响：①衬底表面的对称性; ②增原子在表面的迁移率; ③增原子沿岛周界的迁移率. 当原子沿周界的扩散很小, 薄膜的生长过程近似于扩散限制聚集 (DLA), 在密排六角衬底上岛的形状是随机的分形. 当原子沿岛周界的扩散足够大时, 衬底的各向异性也随之明显地表现出来. 各向异性使增原子沿不同取向的迁移率不同. 此时形貌表现为枝晶状, 即衬底的对称性在一定程度上在枝晶的对称性中表现出来. 随着原子沿岛周界扩散的进一步增大, 岛的形状将由枝杈状转为衬底的对称性决定的规则形状. 由于增原子在衬底上沿岛边扩散的各向异性, 使得密排六角衬底上规则形状生长表现为不同的三角形、六角形等.

Bartelt 等[13] 通过改变原子沿岛周界扩散能力, 观察到岛的形状由枝晶状变为规则形状 (三角形) 的过程. 他们还通过模拟对不同系统下原子的激活能作出了估计. 对合并过程和岛状生长等过程的模拟也得到了与实验一致的结果.

10.3　准二维逐层生长和再现的逐层生长

从热力学上看二维逐层生长条件满足时, 由于动理学条件的限制 (原子来不及扩散到能量最低的位置), 常发生准二维逐层生长. 此时, 覆盖度显著小于 1ML 的所有原子形成的大大小小的岛都铺在一层上. 覆盖度接近 1ML 时, 绝大多数原子形成的大大小小的岛铺在一层上, 但已有少量原子在第二层上成核长大. 随着沉积原子量的增多, 表面愈来愈粗糙, 但沉积原子的量接近整数 ML 时, 由于岛的连接, 粗糙度可以达到极小, 此时进行退火, 可以使粗糙度不断减小. 这样的生长就是准二维逐层生长.

图 10.9 是 Stroscio 等[14] 在 523K 得到的 Fe/Fe(001) 外延生长的 STM 图像 (200nm×200nm), 其中的 (a), (b) 和 (c) 分别是沉积原子的量约为 3.32ML, 3.97ML, 4.27ML 时的图像, 图中的衬度愈白, 原子层愈高, 仔细地分析得出 (a), (b) 和 (c) 的粗糙度分别是 0.075nm, 0.069nm 和 0.084nm, 沉积量很接近 4ML 时最平整. 从图还可以看出, 由于温度已足够高, 岛的形状基本上都是正方形.

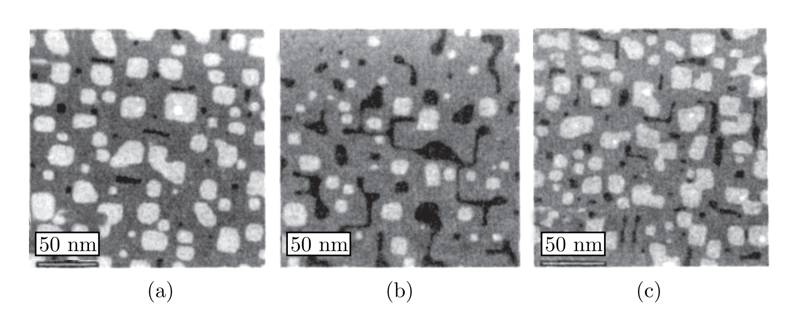


图 10.9　523K 下 Fe/Fe(001) 外延生长 STM 图像 (200nm×200nm)[14]
沉积原子的量约为 3.32ML(a), 3.97ML(b), 4.27ML(c)

反射高能电子衍射 (RHEED) 和热原子散射 (TEAS) 等研究手段可以揭示薄膜生长过程的不同特征[10−12]. 通过 RHEED 反射强度的振荡与否可以判定出薄膜生长的不同模式, 通常振荡谱对应于薄膜的准二维逐层生长, 因为生长表面的粗糙度随生长时间振荡. 而单调衰减的谱对应于薄膜的岛状生长, 此时生长表面的粗糙度随时间单调增加. Stroscio 等[14] 曾用 RHEED 得出：293K 下 (00) 衍射斑的强度的振荡很小, 而且强度的衰减很快, 527K 下 (00) 衍射斑的强度的振荡很显著, 而且强度的振荡衰减得很慢. 由此可见, 293K 下已经接近三维的岛状生长, 而 527K 下是很好的二维生长.

Kunkel 等[15] 对 Pt/Pt(111) 外延生长的 TEAS 研究也证实了不同生长模式的存在：①在高温下 (如 621K), 观察到 TEAS 强度谱有许多个振幅缓慢衰减的振荡

峰 [图 10.10(a)]. 由于生长过程中 TEAS 振荡的振幅是逐渐衰减的, 说明表面粗糙度的增加很缓慢, 但第 $(n+1)$ 层的生长在第 n 层生长完成前就已开始. 因此, 这也不是理想的逐层生长. ②在中温下 (340~450K), TEAS 强度谱呈指数单调下降 [图 10.10(b)], Pt 膜接近三维生长, 即增原子基本上凝聚在最初附着的位置上. ③令人感兴趣的是, 在低温下 (低于 340K) 的 TEAS 强度谱又出现振荡 [图 10.10(c)], 并且开始的 2~3 个振荡峰振幅相当大. 低温下的振荡谱强烈衰减, 在沉积了 10~15 个单原子层后振荡峰消失. 这种生长模式被叫做 “再现的逐层生长”(reentrant layer-by-layer growth). 在 Cu/Cu(100) 的生长体系的 RHEED 和 TEAS 的研究中, 也发现了类似的现象, 在更低温度 (77K) 时也观察到 “再现的逐层生长” 现象. Smilauer 等[16] 通过对低温时的 “再现的逐层生长” 的模拟研究, 证实了低温时枝杈状生长是这种生长模式的重要原因, 因为枝杈状台面上的增原子容易到达边缘并且掉下来, 实现准二维的生长. 振荡峰的强烈衰减是由于低温下增原子迁移率的降低造成生长表面粗糙度持续增大.

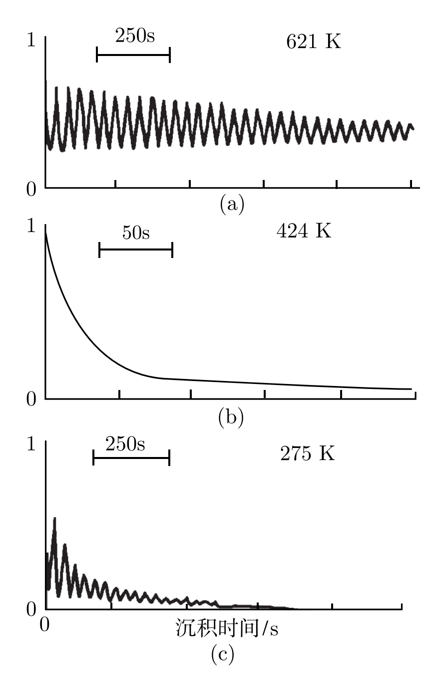


图 10.10　不同温度下 Pt/Pt(111) 生长过程的热原子散射谱 (TEAS), 621K 时 TEAS 强度谱有许多个振幅缓慢衰减的峰 (a), 340~450K 时 TEAS 强度谱单调下降 (b), 低于 340K 时 TEAS 强度谱又出现振荡 (c)

在有台阶的衬底表面上, 人们在 Ni/Ni(100)[4] 及 Pt/Pt(111)[17] 等邻晶面的体系中观察到了 “台阶流动” 的生长现象. 这种现象一般是在较高生长温度或较低的

沉积速率条件下发生的. 在这种条件下, 增原子在表面的平均扩散范围远大于台阶间的距离, 并且增原子沿岛周界扩散步长也足够大, 从而使大量增原子在台阶上凝聚下来, 表现为 “台阶流动” 的生长现象. 此时台面上一般不再成核, 而所有台阶基本上同步地向前推移. 这就是说, 邻晶面有利于二维生长. Johnson 等[18] 模拟了 GaAs/GaAs(111) 膜的生长过程, 结果指出 GaAs 在密排面上呈岛状生长, 而在邻晶面上则表现为 “台阶流动” 生长.

最近, Hirschorn 等[19] 对室温 (20∼25°C) 下 Au 在 Ag(110) 面上的生长进行了研究, 通过 STM 观察到了有趣的现象：Au 原子沉积在 Ag(110) 上后, 在表面形成 Ag 岛以及单层或多层的表面空洞. 在同样的温度条件下, Ag 在 Ag(110) 面上的生长中却没有观察到类似的现象. 这可能是由于 Au 原子潜入 Ag 原子层, 被替换出的 Ag 原子在表面扩散所引起的结果.

这一事例说明：B 原子沉积到 A 衬底上生长时, 由于两种原子的尺寸不同, 还要考虑外延生长中应变因素的作用, 为了减小应变能, 上层的 B 原子和下层的 A 原子会互扩散形成合金层.

10.4　表面活性剂对二维逐层生长的促进作用

薄膜生长中的一个重要课题是制备原子级光滑的表面. 最近, 利用表面活性剂增强金属和半导体膜的外延的逐层生长模式, 得到了广泛的重视. 表面活性剂通常是指表面上少量的外来原子 (热力学上能降低表面张力的少量物质), 这里的表面活性剂是动理学上有利于薄膜逐层生长的元素, 利用它可以减小薄膜的表面粗糙度. 它可以不断地在薄膜逐层生长的过程中上升到表面而持续地发生作用, 它的用量很少, 一般小于一个单原子层.

在金属膜的生长研究中, 发现 Sb 和 O 可分别诱导 Ag 和 Pt 的逐层生长. 实验还观察到在半导体表面上预先吸附适当的表面活性剂 (如 As、Sb 或 Te), 能使 Ge 的生长模式由三维生长转变为逐层生长.

在纯的 Ag 或 Pt 的同相外延生长中典型的生长模式为岛状生长. Vrijmoeth 等[20] 利用 STM 观察到了 Sb 诱导 Ag 的逐层生长过程, 他们发现：不先蒸发少量 Sb, 只蒸发 25MLAg 后 Ag(111) 单晶表面上出现许多岛, 岛的边缘规则, 最高的岛有 17ML 之高 [图 10.11(a)]. 先蒸发少量 Sb 后再蒸发 1.7MLAg 后 Ag(111) 面上出现许多二维岛, 岛的密度显著增多, 岛的边缘很不规则 [图 10.11(b)]. 图 10.11(c) 是他们提出的一个模型, 图中上方是没有 Sb 的情形, 此时台阶边缘的势垒 E_b 比扩散势垒 E_d 高得多, 使附加的边缘势垒 (原子落下台阶的势垒减去表面扩散的势垒) 相当大, 上台面上的增原子不容易跳下来. 附加的边缘势垒产生的原因是：原子跳下台阶时, 它的配位数势必降低, 如 (111) 面上的增原子的配位数为 3, 它从 $\langle 110\rangle$

台阶跳下时配位数降为 2, 跳到下台面台阶边沿时配位数升为 5, 因此这一过程会出现势垒. Sb 的引入使扩散势垒 E_d 增高 [图 10.11(c) 中下方的图], 降低了 Ag 增原子在台面上的迁移率, 同时使附加的边缘势垒 Δb 减小. 这样一方面使岛密度增大, 另一方面使台阶处的增原子跳下来的概率和台面上的扩散概率相近. 其次, Sb 的引入使原子沿台阶边缘扩散困难, 使边缘很不规则, 即台阶上有很多扭折. 一般来说, 台阶的扭折处存在应变松弛, 在扭折处跳下的势垒会有所降低. 再次, 增大岛的密度使岛的尺寸减小, 或使岛的枝杈变窄, 这些都可以增大增原子到达台阶的概率. 这些效应使得薄膜生长更倾向于二维生长.

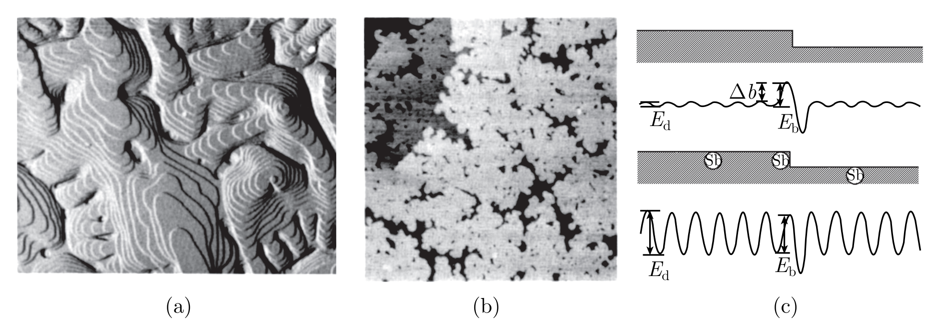


图 10.11 Sb 诱导 Ag 的逐层生长, 不先蒸发 Sb, 蒸发 25ML 的 Ag 后 Ag(111) 面上出现的多层岛 (1.1μm × 0.95μm)(a); 先蒸发 Sb, 再蒸发 1.7ML 的 Ag 后 Ag(111) 面上出现的二维岛 (0.57μm × 0.57μm) (b); Sb 的引入使扩散势垒 E_d 增高, 使附加的边缘势垒减小 (c)[20]

Zhang 等[21] 对表面活性剂诱导逐层生长机制作了模拟研究, 并指出提高逐层生长能力有四种机制：①每一层的生长初期都形成高密度的岛; ②降低原子跳下台阶的势垒; ③有效地增加原子在岛上的迁移率; ④相邻岛的长大、合并.

有关金属薄膜外延的综述文章较多, 参考文献 [1] 综述了 1990 年代以来用 STM 研究金属和半导体薄膜生长初期的原子过程, 是一篇重要的综述文章. 在金属薄膜外延生长方面还可以参阅综述文章[6].

10.5 巨磁电阻金属膜的生长

在这一节中主要介绍巨磁电阻多层金属膜和金属颗粒膜的生长. 磁性金属薄膜的电阻随磁场的引入有 1%~3%的变化, 这种磁电阻的变化较小, 难以得到高密度的信息读写功能. 1988 年在铁磁金属/非铁磁金属/铁磁金属 (如 Fe/Cr/Fe) 多层膜中发现在室温下磁电阻的变化达到 25%[22], 这一现象被称为巨磁电阻 (giant magnetoresistence, GMR)[23]. 1994 年 IBM 公司宣布利用具有巨磁电阻效应的多层

金属膜 (自旋阀) 制成硬磁盘磁头, 大大提高了磁记录密度, 引发了世界范围的巨磁电阻材料和器件的研究高潮.

10.5.1 巨磁电阻多层金属膜

要了解巨磁电阻的简单原理, 可以从图 10.12[22] 中的铁磁金属的电子结构说起. 如图所示, 铁磁金属的非局域的 4s 电子和局域 (限于原子范围) 的 3d 电子都有自旋向上和自旋向下的两种状态, 金属的铁磁性来自 3d 电子的量子力学的交换作用, 交换作用使 3d 电子自旋向上和自旋向下的两个子能带在能量上发生位移, 于是如图所示, 低的子能带降到费米面以下, 从而被自旋向上的 3d 电子填满, 而高的子能带没有被自旋向下的 3d 电子填满, 两者的差别使金属原子带有磁矩. Mott 提出的二流体模型认为, 导电的 s 电子将受到原子磁矩的散射, 如果 s 电子的自旋和原子磁矩的方向平行, 散射弱, 电阻小, s 电子的自旋和原子磁矩的方向反平行, 散射强, 电阻大.

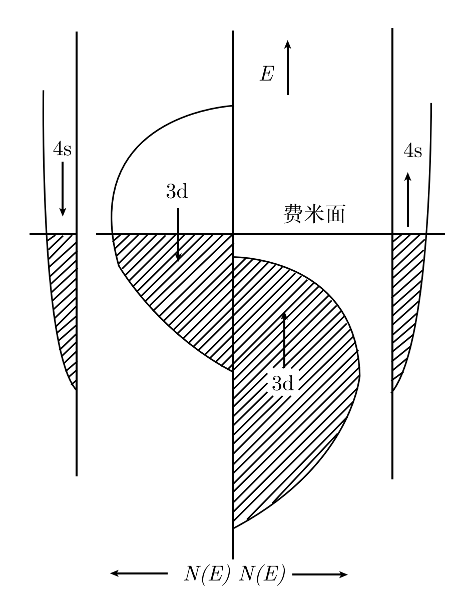


图 10.12 铁磁金属的电子结构

图 10.13 是由铁磁金属和非铁磁金属组成的多层膜自旋阀结构[22], 它由钉扎层 ($Fe_{50}Mn_{50}$ 层, 能够将相邻的 $Ni_{80}Fe_{20}$ 层的自旋方向钉扎住), 自由层 (自旋方向很容易改变的 $Ni_{80}Fe_{20}$ 层), 隔离层 (Cu) 和保护层 (保护 $Fe_{50}Mn_{50}$ 层不被氧化) 组成, 由于多层膜的总厚度很小, 当两个 $Ni_{80}Fe_{20}$ 层的自旋方向相反时, 两种自旋方向的 s 电子都会分别受到自旋方向不同的铁磁层的强散射, 整个多层膜处于高阻态. 如果外磁场使自由 $Ni_{80}Fe_{20}$ 层的自旋方向和钉扎层平行, 两种自旋方向的 s 电

子中的一种会受到自旋方向相同的铁磁层的弱散射, 整个多层膜处于低阻态. 这就是说, 自旋方向相同的铁磁层相当于打开了阀门, 使导电的 s 电子容易通过, 这就是自旋阀名称的由来. 这种多层膜自旋阀结构在外磁场中的磁电阻回线就如图所示, 其磁电阻变化 $\Delta R/R_H$, 即 $(R_0 - R_H)/R_H$(R_0 和 R_H 分别是不加磁场和加磁场时的电阻) 的值达到 5%, 使高阻和低阻状态互相改变的外磁场只需几个奥斯特 (Oe), 硬盘中的磁信息可以改变自旋阀的状态, 从而被磁头读出.

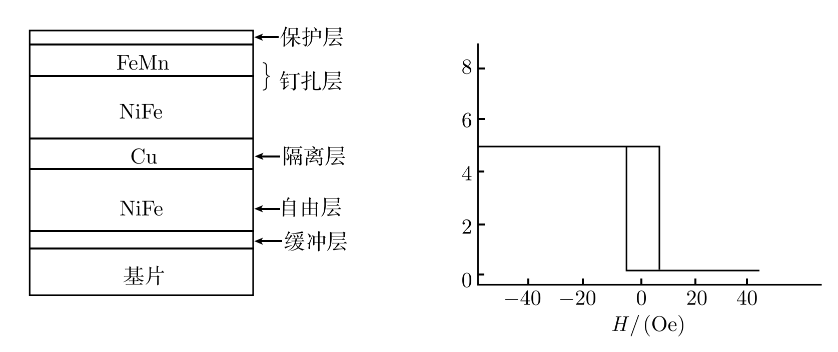


图 10.13　多层膜自旋阀结构

磁电阻 $\Delta R/R_H$ 的值随隔离层厚度的增大而出现振荡, 在 Co/Cu/Co 中其最大值出现在 Cu 层厚度约 0.9nm 处, 在 Fe/Cr/Fe 中最大值出现在 Cr 层厚度约 1.8nm 处. 巨磁电阻 $\Delta R/R_H$ 的值随铁磁层/隔离层的周期数的增大而增大, 多层膜总厚度接近导电的 s 电子的自由程时 $\Delta R/R_H$ 趋于饱和. $\Delta R/R_H$ 的值还依赖于铁磁层的厚度, 在 Fe/Cr/Fe 中 $\Delta R/R_H$ 最大值出现在 Fe 层厚度约为 0.8nm 处, 此后它即随铁磁层的厚度增大而减小, 这一现象说明, 磁电阻 $\Delta R/R_H$ 的出现既和铁磁层的体散射有关, 又和它的界面散射有关.

将两个铁磁层之间的导电金属层改成很薄的绝缘层, 就可以制备成磁性隧道结, 例如制备成 $Ni_{80}Fe_{20}/Al_2O_3/Co$ 结构, 这种隧道结的隧道电阻也和两个铁磁层的磁结构有关, 在两种铁磁层的矫顽力不同或一种铁磁层被钉扎时, 随外磁场的变化, 两层的磁化方向可以平行或反平行. 当它们的磁化平行时结电阻小, 当它们的磁化反平行时结电阻大, 即这种结构具有巨大的隧道磁电阻效应.

由于巨磁电阻多层膜 (包括自旋阀结构) 中的不同金属层的厚度只有 1nm 量级, 严格控制薄膜的生长就至关重要. 初期的巨磁电阻多层膜采用分子束外延方法制备[23], 它虽然可以控制极薄金属膜的生长, 但它的成本很高. 1990 年 Parkin 等[24] 用成本低廉的磁控溅射方法制备成巨磁电阻 Fe/Cr 和 Co/Ru 多晶多层膜, 极大地推动了巨磁电阻材料和器件的研究和开发工作. 磁性隧道结的制备也需要严格控制, 因为上述 $Ni_{80}Fe_{20}/Al_2O_3/Co$ 结中的金属层虽然有 10~20nm 厚, 但中间的 Al_2O_3 层很薄, 一般用等离子体氧化 Al 层 (厚度为 1nm 量级并且不允许出现针

孔) 的方法制备, 这里的氧化必须充分, 过头或不足都会使效应降低[25].

对巨磁电阻多层膜中的不同金属界面进行了大量的高分辨电镜和 X 射线衍射研究[26], 发现 A/B 和 B/A 界面的粗糙度和互混程度不同, 这主要是两种原子的动量不同引起的. 大多数的研究者得出：平整的突变的界面可以提高巨磁电阻效应. 类似的研究还得出, 薄膜中经常出现由纳米量级的柱状晶 (直径约比高度大一个量级) 组成的织构, Nb、Ta、Ti、Zr 等缓冲层 (Ta 已经成为自旋阀结构中常用的缓冲层) 有助于形成织构并且能够消除多层膜和衬底之间的应力. 一般认为, 适当取向的织构可以提高巨磁电阻效应.

以提高巨磁电阻效应为背景, 对磁性多层膜的生长进行了广泛的研究. 例如, 翟宏如研究组在 SiO_2/Si(111) 衬底上用射频溅射生长的多层膜 $[Co(1.5nm)/V(1.8nm)]_{20}$ 和 $[Co(2.0nm)/V(2.4nm)]_{20}$ 具有柱状多晶的 fcc 的 Co(111) 织构和 bcc 的 V(110) 织构, 而 Co 在 420°C 以下的稳定结构是 hcp. 又如, 许多研究组研究了金属膜在不同衬底上的外延生长, 如 Fe/Mo(110)、Fe/W(111)、Co(hcp)/Cr(bcc)(100)、Fe/GaAs(100)(错配度 1.4%)、Fe/InAs(100) (错配度 5.7%)、Fe/Fe_3O_4、$[Co/Pt]_n$/Pt/MgO(111)、$[Co/Cu]_{20}$/Co/Si(111)、$[Co/Au$ 或 $Ag]_n$/Si(111) 等的生长. 最近的研究得出：Fe_xMn_{1-x}/GaAs(100) 在富 Fe(x=0.8) 时的结构是 bcc(远超过稳定 bcc 体相的范围 x=0.05), 富 Mn(x=0.35) 时的结构是 fcc, 在 $x = 0.5$ 时外延结构由 bcc(<2nm) 逐渐转变为 fcc, 这种 fcc 结构一直保持到生长厚度 46nm[27]. 此外, 还研究了减小薄膜粗糙度的方法, 如对 $[Co(1.4nm)/Cu(0.9nm)]_{20}$/Co(5nm)/Si(111) 的研究得出, 非平衡磁控溅射的同时用大于 100eV 能量的离子轰击生长的薄膜可以使界面愈来愈光滑.

在巨磁电阻多层膜之前, 其他磁性薄膜的研究和开发已进行了多年[28], 其中包括作为磁光盘材料的 TbFeCo 非晶态薄膜、石榴石型氧化物薄膜、Pt/Co 和 Pd/Co 多层膜等. Pt/Co 和 Pd/Co 多层膜中单层金属膜的厚度降到 1nm 量级时出现垂直磁各向异性, 磁畴垂直膜面作柱状排列, 使磁记录密度提高. 写入或擦除时由聚焦激光束提高磁膜的温度同时用外加弱磁场改变磁畴的取向, 读出时利用磁光效应由偏振光反射后的 Kerr 磁转角给出信号[29]. 例如 Pt(0.5nm)/Co(0.9nm) 和 Pd(2.2nm)/Co(1.2nm) 周期性多层膜的 Kerr 磁转角可以分别达到 0.54° 和 1.05°. 它们还具有良好的抗氧化和耐腐蚀性能. 多层膜的制备方法有分子束外延、电子束蒸发、磁控溅射等. 磁光薄膜的衬底一般是玻璃、有机玻璃、聚碳酸酯等. 在镀膜前先按国际标准分为 16 个扇区, 刻出螺旋线状磁道, 磁道间隔约为 1.6μm, 槽宽约为 0.6μm, 槽深约为 1.0μm. 实际的磁光盘非晶态材料由 $Al/AlN_x/TbFeCo/AlN_x$ 组成, 其中的 AlN_x 层用于防止 TbFeCo 的氧化, 并使磁光效应 (Kerr 效应) 增强; Al 层用于反射和吸收光, 使温度上升, 以降低激光写入的功率. 这些薄膜一般也用电子束蒸发和溅射方法制备.

常规的磁记录薄膜材料的研究和开发已有 40 多年的历史, 从时间顺序看, 使用的材料分别是氧化物、Ni-Co-P、Ni-P、Co-Cr、钡铁氧体. 其中的氧化物、Ni-P 薄膜中的磁化方向和薄膜表面平行. Co-Cr、钡铁氧体的磁化方向垂直薄膜表面, 它们是一种垂直磁记录材料. Ni-P 薄膜可以用低成本的化学镀方法制备.

10.5.2 巨磁电阻金属颗粒膜[30]

在溅射装置中的 Ag、Cu 等金属靶上粘贴铁磁金属小片使两者一起沉积到衬底, 由于这两种材料相互之间的固溶度很小, 在铁磁金属的原子百分比远小于 0.5 时, 在一定的温度下铁磁金属会聚集成纳米量级的颗粒埋在 Ag、Cu 等金属薄膜基体之中, 形成巨磁电阻金属颗粒膜. 目前研究得较多的体系是 Co-Ag、FeNi-Ag、Co-Cu、FeCo-Cu 等. 实验得出, $Co_{20}Ag_{80}$ 薄膜的巨磁电阻率随 Co 颗粒的尺寸由 10nm 降到 2nm 而不断增大, 在同样颗粒尺寸下 Co_xAg_{1-x} 薄膜的巨磁电阻率的峰值在 x=0.22 处. 其他体系薄膜的巨磁电阻率的峰值在 $x = 0.15 \sim 0.25$.

上述金属颗粒膜出现巨磁电阻的原因类似于巨磁电阻金属多层膜. 无外磁场时, 铁磁颗粒的磁矩的取向是混乱的, 具有一定自旋取向的导电电子受到的散射强, 电阻率大. 随着外磁场的增大, 铁磁颗粒的磁矩的取向愈来愈平行, 于是具有同样自旋取向的导电电子受到的散射愈来愈弱, 使电阻率减小. 巨磁电阻金属颗粒膜的主要问题是饱和磁场较高, 在读写信息方面赶不上自旋阀多层金属薄膜, 它比较适合于在磁传感器中应用.

另一种金属颗粒膜的基体是绝缘体, 如 SiO_2 基体中的 Fe 金属颗粒膜 (Fe 的体积百分比约 28%), 在 Fe 金属颗粒之间的距离为 1nm 量级的条件下, 可以出现隧道电流引起的巨磁电阻效应. 这种膜的制备方法是交替地用 SiO_2 靶和金属靶进行溅射, 或在硅靶上贴金属片并且在氧气氛下进行反应溅射, 由于硅容易和氧化合, 溅射中就可以形成氧化物. 类似地可以制备成具有特殊光学性能的 SiO_2 膜, 其基体中含纳米量级的 Au 或 Ag 金属颗粒[31].

10.6 作为软 X 射线元件的周期性多层膜的生长及其热稳定性[32, 33]

在这一节中主要介绍重轻元素多层膜的生长及其热稳定性. 这种周期性多层膜由重元素 (Mo、W 等) 层和轻元素 (C、Si 等) 层交替组成, 单层厚度均为纳米量级. 重轻元素交替组成的周期性多层膜是反射和聚焦软 X 射线的一种重要元件, 它们已经得到广泛的应用. 制备这种多层膜时一般采用多靶直流磁控溅射 (Mo、W、C 等) 和射频溅射 (Si 等) 方法, 在同一个溅射室内由计算机控制两种材料在 Si 或玻璃衬底上生长. 得到的 Mo、W 层一般为微晶态, 得到的 C、Si 层一般为非晶态. 它

们本身就属于亚稳态, 容易在高温下发生变化. 例如 W/C 多层膜的周期 D 随退火温度 T(退火时间均为半小时) 上升而不断增大 (见表 10.1).

表 10.1 W/C 多层膜的周期 D 随退火温度 T 的变化

T/°C	20	200	350	500	600	700	800	900	1000
D/nm	3.81	3.87	3.94	4.06	4.17	4.21	4.34	4.50	4.57

这里周期的增大从 200°C 开始, 最大时达到 20%, 这是一个很大的变化, 是实验装置所不能接受的. 周期的增大主要来源于碳层的膨胀. 碳有多种变态 (modification), 从非晶态碳转变为玻璃态碳, 密度可以降低 25%, 相应的体积将膨胀 25%. 为了改善这种元件在例如同步辐射装置中使用时 (温度可以达到 500°C) 的热稳定性, 可以先将 W/C 膜在 800°C 退火 (此时 X 射线衍射性能还没有下降) 后在较低温度下使用.

和 W/C 膜不同, W/Si 多层膜的周期 D 随退火温度 T 上升到 400~500°C 而不断减小 (见表 10.2).

表 10.2 W/Si 多层膜的周期 D 随退火温度 T 的变化

T/°C	20	200	400	500
D/nm	3.08	3.08	2.81	2.78

Mo/Si 多层膜也有类似结果 (周期从室温的 11.87nm 降至 400°C 退火后的 11.32nm), 周期减小的原因是钨和硅、钼和硅在界面上反应生成了钨或钼的硅化物, 它们的原子的密排程度比原来的钨和非晶硅、钼和非晶硅要大得多, 使硅化物所占体积比原先的体积缩小.

随着退火温度升高到一定值, 所有多层膜的衍射强度都会下降 (W/C 膜超过 900°C, W/Si 膜超过 300°C, Mo/Si 膜超过 400°C). 多层膜的横截面电子显微镜照片显示, 中温退火使多层膜界面附近发生局域反应, 金属层和硅层变得厚薄不均, 周期性变差. 在 600°C 退火后金属和硅层基本上反应完毕, 使周期性几乎全部受到破坏. X 射线衍射和电子衍射实验都在高温退火后的多层膜中检测到硅化物的生成. 这些结果说明, 多层膜 A、B 之间产生的扩散、反应是多层膜周期性被破坏的主要原因. 这种扩散和反应发生的范围只有纳米量级, 因此它们可以在较低温度下较短时间内发生. 为了提高多层膜的热稳定性, 采用包括脉冲激光熔蒸等方法制备了 W 或 Mo 的硅化物和硅组成的多层膜, 研究得出, 在 W_xSi_{1-x}/Si 系列中当 $x = 0.5$ 时, 样品的热稳定性最高. 此外, W/Al_2O_3 多层膜和 $MoSi_2/Si$ 多层膜的热稳定性也有显著改善.

如前所述, 多层膜可以生长在硅片上, 这时制得的电子显微镜横截面试样除了可以显示多层膜大周期的电子衍射图外, 还可得到硅衬底的小周期的电子衍射图.

可以将已知的硅的周期作为标准值精确定出多层膜的大周期. 用这种方法测出了多层膜中由于制备工艺条件的漂移引起的周期随层数增大而发生的系统偏差[34]. 拉曼散射可以更灵敏地测定 W/Si 多层膜在不同温度退火后的结构变化, 如非晶硅转变为晶体硅或硅和钨化合成硅化钨, 对这种初期的结构变化, 一般 X 射线衍射还检测不出来[33].

参 考 文 献

[1] Zhang Z Y, Lagally M G. Science, 1997, 276: 377.
[2] Brune H, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1955; Nature, 1994, 369: 469.
[3] Bott M, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 1304.
[4] Hwang R Q, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 3279.
[5] Röder H, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 3217.
[6] 王兵, 吴自勤. 物理, 1996, 25: 724.
[7] Zhang Z Y, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1829.
[8] Hohage M, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2366.
[9] Michely T, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 3943.
[10] Günther S, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 553.
[11] Röder H, et al. Nature, 1993, 366: 141.
[12] Mo Y W, Lagally M G. Surf. Sci., 1991, 248: 313.
[13] Bartelt M C, Evans J W. Surf. Sci., 1994, 314: L829.
[14] Stroscio J A, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 3615.
[15] Kunkel R, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 733.
[16] Smilauer P, et al. Phys. Rev. B, 1993, 47: 4119.
[17] Röder H, et al. Surf. Sci., 1993, 298: 121.
[18] Johnson M D, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 116.
[19] Hirschorn E S, et al. Surf. Sci., 1995, 323: L299.
[20] Vrijmoeth J, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 3843.
[21] Zhang Z Y, Lagally M G. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 693.
[22] 姜宏伟. 物理, 1997, 26: 562.
[23] Baibich M N, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2472.
[24] Parkin S S, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 64: 2304.
[25] 晨璟, 等. 物理, 2000, 29: 5.
[26] 麦振洪, 等. 物理, 1999, 28: 302.
[27] 敬超, 等. 物理学报, 1998, 48: 289.
[28] 曲喜新, 等. 电子薄膜材料. 第六章. 北京: 科学出版社, 1996.
[29] 潘峰, 等. 物理, 1993, 22: 526.

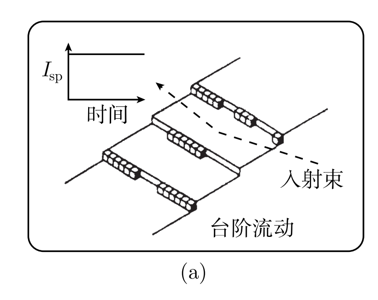
[30] 都有为. 物理, 1997, 26: 627.
[31] 王取泉, 等. 物理, 1998, 27: 99.
[32] 熊刚, 等. 物理, 1999, 28: 285.
[33] Jiang Z M, et al. J. Appl. Phys., 1988, 65: 196.
[34] Wu L W, et al. J. Appl. Phys., 1995, 78: 5331.

第十一章　半导体薄膜的生长

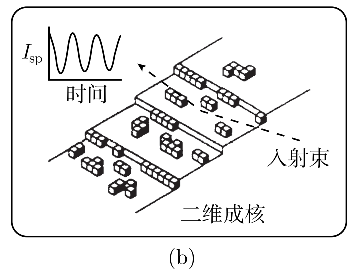
实际的半导体表面上一般都有台阶, 它使半导体膜的外延生长分为两种方式: ①台阶流动方式; ②台面上二维成核方式. 利用台阶流动方式可以自组织生长量子线和量子点. 利用大面积二维生长可以形成短周期超晶格. 由此可见, 半导体膜的外延生长可以形成多种多样的人工微结构, 满足多种功能器件的要求. 在本章中还将介绍一系列被广泛研究的有应用价值的半导体 (包括非晶态半导体) 薄膜的生长过程.

11.1　台阶流动和二维成核

实际的半导体表面经常存在着台阶, 如图 11.1 所示, 在这种衬底上满足二维生长的薄膜外延生长分为两种方式: ①台阶流动方式; ②二维成核方式[1]. 区别两种方式的主要条件是增原子扩散到台阶边缘所需的时间τ_D和增原子到达台面的间隔时间 τ_J 之比 $\alpha \equiv \tau_D/\tau_J$. 如果 τ_D 显著小于 τ_J, 后来的气相原子还没有来得及沉积下来之前, 台面上的增原子已经扩散到台阶边缘, 台面上就没有足够的增原子形成二维晶核, 于是生长模式以台阶流动为主, 此时各个台阶不断吸收增原子而向前移动. 如果 τ_D 显著大于 τ_J, 则台面上的增原子还没有来得及扩散到台阶边缘时已经有许多原子沉积下来, 于是生长方式以台面上二维成核为主.



(a)



(b)

图 11.1　台阶流动方式为主时, RHEED 强度不随时间变化 (a), 二维成核方式为主时, RHEED 强度随时间振荡 (b)

台阶流动方式为主时, 反射高能电子衍射 (RHEED) 强度不随时间而变 [图 11.1(a)]. 二维成核方式为主时, RHEED 强度随时间而振荡 [图 11.1(b)].

图 11.2 表示, 二维成核方式为主时, 当覆盖度 θ=0 时反射斑点强度最大, 蒸发来的原子达 0.25ML 时, 台面上出现许多大大小小的二维晶核, 相应的反射斑点强度下降. 到达的原子为 0.5ML 时已经长大的二维晶核的台面上又出现许多小的二维晶核, 此时反射斑点强度降至最低点. θ=0.75ML 时许多二维晶核连成一片, 强度上升. θ=1.0ML 时强度进一步上升到极大, 但一般仍比起始的最大值低, 这是由于基本平滑的台面内留有空缺, 而台面上又有新生长的小的二维晶核. 此时可以用挡板阻止原子到达衬底并且进行等温退火, 使原子在表面充分扩散, 于是空缺会被填满, 小晶核会消失, 经过一段时间可以恢复到未沉积原子时那样平滑的台面, 反射强度又恢复到最大[2]. 这种退火过程的影响还和覆盖度 θ 有关, 如在第一峰出现前不久 (不满 1ML) 退火, 反射斑点强度上升较慢, 在第一峰出现不久后 (超过 1ML) 退火, 反射斑点强度可以较快地上升到光滑表面的初始值. 两者的不同是: 前者的表面光滑化过程主要通过空位机制 (不满 1ML), 因为单原子层中有大量小空洞, 而后者的表面光滑化过程主要通过增原子机制 (超过 1ML), 因为单原子层中除了有少量小空洞外, 单原子层上还有大量增原子和很小的二维晶核. 增原子扩散速度快, 使反射斑点强度上升较快. 对 Si 和 Ge 来说, 上述退火过程中增原子的脱附可以忽略不计. 对 III-V 族半导体来说, V 族原子的脱附效应显著, 因此退火过程中还需维持一定的 V 族气相原子流. 利用反射电子显微术可以直观地观察上述过程的图像, 从显微图像中确实看到表面上微观的粗糙度在 0.5ML 时最大.

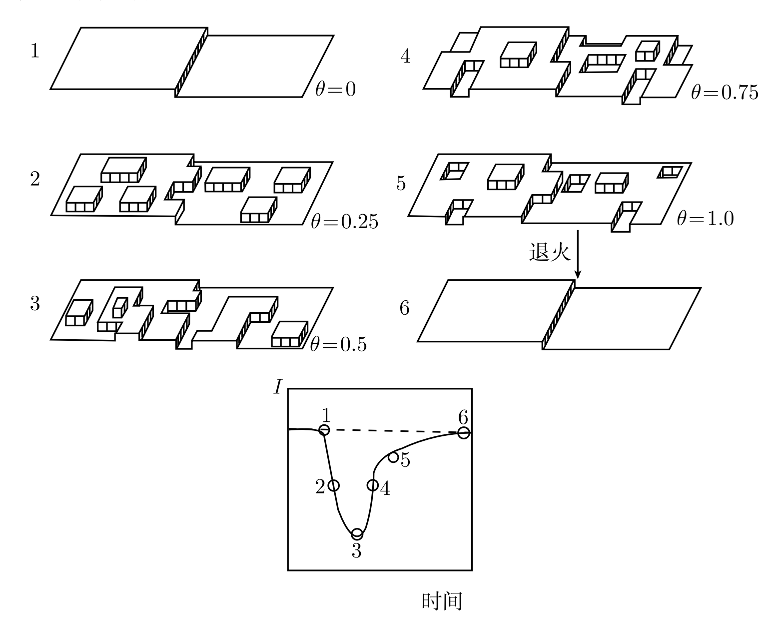


图 11.2　台面上二维成核方式为主时, RHEED 强度 I 随覆盖度 θ 的变化; θ = 1.0ML 后退火使表面光滑, RHEED 强度增大

我们可以固定原子到达流量, 改变衬底温度, 测定不同温度下 RHEED 强度随时间的变化曲线[1], 如图 11.3(a) 所示, 温度在 615°C 以上时, RHEED 强度随时间的曲线平稳, 生长以台阶流动为主. 在 615°C 以下时, RHEED 强度随时间的曲线出现越来越明显的振荡, 生长以二维成核为主. 这里的实验利用的是: 偏离 [010] 方向 2° 的 GaAs (001) 邻晶面, Ga 的流量是 0.75ML/s, As/Ga 流量之比是 2.3(Ga 的流量是限制因素). 这里的 615°C 可以称为台阶流动到二维成核生长的转变温度 T_{C}.

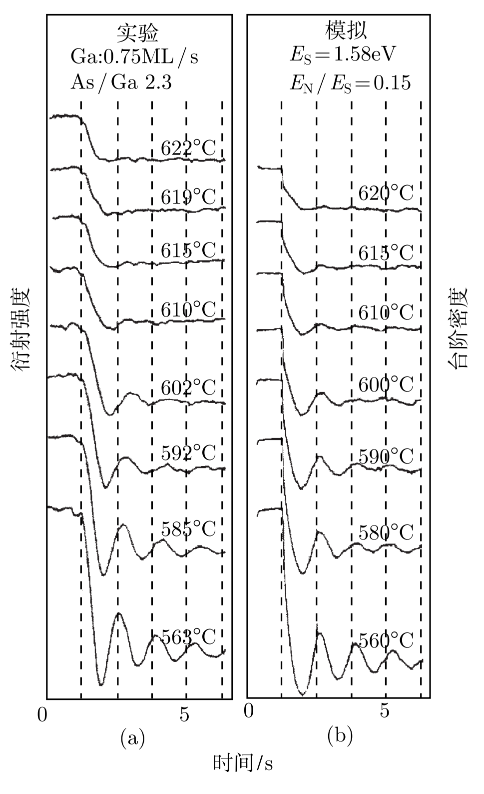


图 11.3　不同温度下 RHEED 强度随时间的变化(a), 以及计算机模拟得到的台阶密度随时间的变化(b)

实际上二维成核方式为主时 RHEED 强度随时间的曲线的振幅愈来愈小, 而且整体上逐渐下降, 过饱和度愈大 (原子到达流量愈大), 反射电子强度随沉积时间的周期振荡曲线的振幅下降得愈快, 曲线总体下降得也愈快. 过饱和度很小时振荡曲线总体基本上不下降, 但振荡幅度仍逐渐减小. 振荡曲线总体和振幅下降的原因是由于表面愈来愈粗糙, 以至出现了多层结构. 在分子束外延条件下如果到达的粒子流过大, 在二维生长条件满足时由于台面上增原子过多, 仍可以出现双层以至多层表面结构. 振荡曲线总体基本上不变时表面比较平坦.

850°C 下 Si(111)-(1×1) 邻晶面上二维成核生长产生的多层表面结构和相应的 RHEED 反射斑点强度的变化和图 11.3 类似. 较低温度下 Si(111)-(7×7) 邻晶面上二维生长的情况比较复杂. 扫描隧道显微术 (STM) 研究得出, 在 Si(111)-(7×7) 表面上的生长过程和衬底温度关系很大, 在室温下原子呈随机分布, 晶核主要出现在支撑原子 (restatom) 处. 250°C 时开始有序分布, 有些二维岛上出现类似 (7×7) 结构中的增原子的形貌. 250°C 时生长以外延为主, 形成外形不规则的 (7×7) 岛. 500°C 时这些岛呈三角形, 并倾向于形成 ⟨112⟩ 方向台阶, 在岛的周围还出现增原子稀少区, 岛优先在衬底的 (7×7) 畴界缺陷处成核. 在第一层铺满前第二层已开始生长[3].

卢瑟福背散射方法中的沟道效应可以用来探测外延结构的完整性, 如外延层中 Si 原子偏离晶格位置, 沟道效应将会减弱. 沟道效应研究得出: 在 Si (100) 和 Si(111) 上以 0.3nm/s 的速率沉积 Si 达到 30~35nm 厚度时, 根据无规的位移原子百分数随外延温度的变化, 可以认为 Si (100) 的外延温度约为 400°C, 而 Si(111) 的外延温度约 700°C. 低于以上温度 Si 层不仅不外延生长, 甚至形成非晶态[4].

需要指出, 台阶流动生长过程一般限于同质 (同一种材料) 生长或小错配度薄膜生长, 大错配度薄膜生长一层后就会改变为岛状生长, 或一开始就岛状生长, 此时一般不会持续地出现台阶流动的生长模式. 如 Ge 在 Si(001) 上的外延由于晶格常数相差较大, 生长机制会从二维生长转化为三维岛状生长. STM 研究得出, 在三维岛状生长前还有一个中间阶段, STM 观察到在此阶段出现 10nm 量级的团簇, 它们由四个{105}面围成. Mo 等[5] 认为长方形 Ge 岛在应变 Ge/Si(001) 台阶上成核可以松弛应变能.

图 11.3(b) 是 Shitara 等[6] 用 Monte Carlo 方法模拟得到的 GaAs(001) 邻晶面不同温度下表面结构给出的台阶密度随时间的变化曲线. 和 RHEED 强度随时间变化的实验曲线比较后可以看出：两者的符合是很好的. 模拟时考虑到温度较高, 二维晶核边缘上的原子也可以扩散, 使用的扩散激活能 E 是

$$E = E_{\mathrm{S}} + zE_{\mathrm{N}}$$

这里的 E_{S} 是增原子和衬底原子之间 (最近邻距离) 的键能, E_{N} 是原子和相邻原子之间 (次近邻距离) 的键能, z 是横向近邻增原子的个数, 对单个增原子 $z = 0$. 取 E_{S}=1.58eV, $E_{\mathrm{N}}/E_{\mathrm{S}}$=0.15(最近邻键能比次近邻键能大得多), 衬底温度为 560~620°C 时模拟得出表面结构随时间的曲线, 可见：615°C 以下台阶密度开始出现起伏. 由此可以根据常用的爱因斯坦关系得出 τ_{D}, 即 $\tau_{\mathrm{D}} = h^2/D$($h$：台阶间距), 而扩散系数 $D = \nu a^2 \exp(-E/kT)$, 这里的 ν 是增原子在衬底上的横向振动频率. 增原子到达台面的间隔时间 τ_{J} 由 Ga 的流量和 GaAs (001) 邻晶面的条件得出. 由 τ_{J} 等于 τ_{D} 可以得到生长方式转变温度 T_{C}.

表 11.1 是几种不同条件下生长方式转变温度T_{C} 的实验和理论结果的比较, 可

以看出：两者的符合也很好.

表 11.1　不同条件下生长方式转变温度 T_{C}

取向差	Ga 流量	实验 T_{C}	理论 T_{C}
2°	0.75ML/s	619°C	620°C
2°	0.20ML/s	584°C	585°C
3°	0.75ML/s	575°C	580°C
3°	0.20ML/s	547°C	540°C

需要指出的是, 模拟使用的是简化的近似模型, 或所谓的固体上固体 (SOS) 模型, 因此模拟中使用的 E_{S} 和 E_{N}(最近邻和次近邻键能)的值是一种表观的有效值.

Monte Carlo方法模拟还得到[1]: $\alpha \equiv \tau_{\mathrm{D}}/\tau_{\mathrm{J}}$ 很小时 (如图 11.4 中所给出的 0.0014), 生长模式接近台阶流动模式, 台面上的增原子较多, 二维团簇很少, 二维团簇中的粒子数也很少. α 增大到 0.10 时(增原子扩散到台阶边缘所需的时间 τ_{D} 延长, 或增原子到达间隔时间 τ_{J} 缩短), 台面上团簇数显著增多, 而且团簇数随粒子数的增多而增多 (增加了 2~3 个量级), 此时团簇形成已很显著[7].

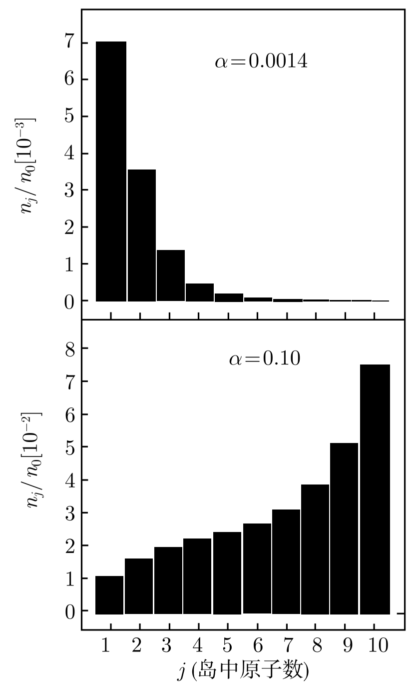


图 11.4　不同 α(通过扩散跨越台面宽度的时间/粒子到达衬底的间隔时间) 下团簇密度 n_j 的直方图, n_0 是衬底的原子数

Vvedensky 等[8] 还从 SOS 模型得到的模拟结果推导出薄膜生长前沿的运动方程, 建立了微观过程和宏观过程的联系.

11.2　自组织量子线和量子点的形成

利用外延薄膜和衬底之间的错配, 在一定的条件下可以自发地 (或自组织地) 形成量子线和量子点.

图 11.5[1] 表示理想情形下量子线的生长, 图中黑色 A 原子的流量已经精确控制为每次半层左右 (a), 接着生长灰色的 B 原子补足余下的半层 (b), 如此周而复始, 最后可以生长成一定宽度和高度的量子线并且埋在 B 材料之中 (c)[9].

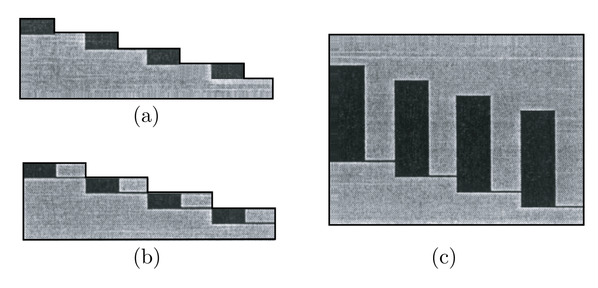


图 11.5　自组织量子线的生长

Monte Carlo 模拟可以说明台阶表面上有量子线的自动形成. 图 11.6[1,10] 是 τ_D 显著小于 τ_J, 生长方式以台阶流动为主时模拟得到的一个台阶附近的宽度为 10 的薄膜量子线的生长情形. 模拟中已考虑了几种涨落的影响, 图中的 (a) 只考虑台阶的涨落而生长的宽度固定为 10, (b) 把宽度的涨落考虑进来, (c) 把空位和空位团的形成也考虑进来, (d) 类似于 (c), 涨落增大使量子线的无序程度显著增大, 这对量子线的电子态密度的影响很大.

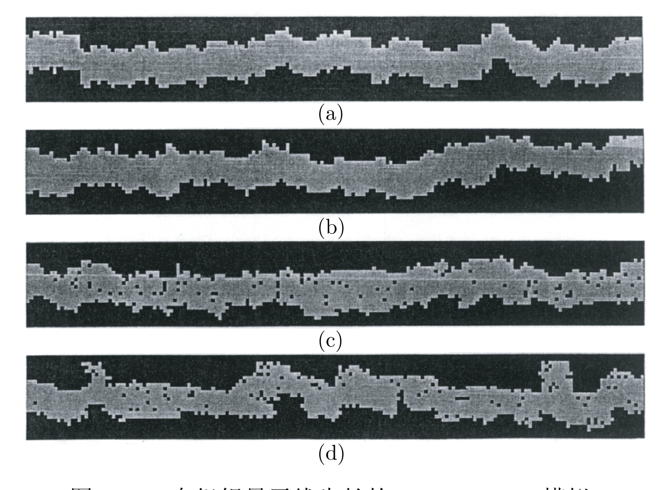


图 11.6　自组织量子线生长的 Monte Carlo 模拟

在 GaAs(001) 上生长 InAs 时, 在 InAs 层厚度为 1.8ML 之前二维生长, 达到 1.8ML 后由于应变的作用, 转变为岛状生长, 形成自组织量子点. 自组织量子点的密度和尺寸依赖于生长条件[11], 500°C 下砷压为 (4∼8)×10^2Pa 时 InAs 量子点的高度为几纳米, 基底尺寸为十几纳米. InGaAs 和 GaAs 衬底之间的错配比 InAs 和 GaAs 之间的错配小, 自组织 InGaAs 量子点的尺寸会增大. 用交替地生长 GaAs 和 InAs 极薄层的方法可以生长成上下对齐的若干层量子点[12]. 自组织量子点的缺点是: 量子点的密度和尺寸不够均匀.

11.3　双层台阶的形成

Si(001) 邻晶面上有两种方向互相垂直的(2×1) 结构和 (1×2) 结构, 它们交替地出现在一层层的台面 (A 型和 B 型台面) 上, 相应地台阶也有两种: A 型台阶和 B 型台阶. 如图 11.7 中的 A 型和 B 型台阶为 SA 和 SB, A 型台面和 B 型台面为 TA 和 TB[13], A 型台面上二聚体链和台阶平行 (增原子很容易在平行台阶的方向上扩散), B 型台面上二聚体链和台阶垂直(增原子很容易在垂直台阶的方向上扩散). STM 研究得出, 台面上最小的单元是二聚体, 没有看到单个增原子, 这说明单个增原子很容易迁移并形成二聚体. 在 570K 沉积 Si 后, 岛的长宽比达到 30 以上, 由于 A 型台阶能量低于 B 型台阶, 长边是 A 型台阶. 600K 保温几分钟后长宽比减少到 2 左右, 可见很细长的岛主要是各向异性的扩散和各向异性的凝聚等动力学效应引起的. 实验还得出, 原先的 (001) 邻晶面上 A 型和 B 型台面的面积相等, 750K 外延后 B 型台面的面积扩大, A 型台面的面积缩小, 沉积 0.5ML 后全部成为 B 型台面, 相应地单层台阶也变成双层台阶. 图 11.7[13] 是这一过程的示意图. 图中 (a) 表示沉积刚开始, (b) 表示沉积 0.5ML 后全部成为 B 型双层台阶 DB, (c) 表示 B 型双层台阶的形成过程, A 型台面 (TA) 上的增原子都平行台阶运动, 不会离开, B 型台面 (TB) 上的增原子垂直台阶运动后, 或掉下 A 型台面或跳上 A 型台面. 双层台阶的形成主要是动力学效应, 从热力学上看双层台阶的能量较高, 因此经过退火后表面又转化为A 型和 B 型台面面积相等的稳定状态.

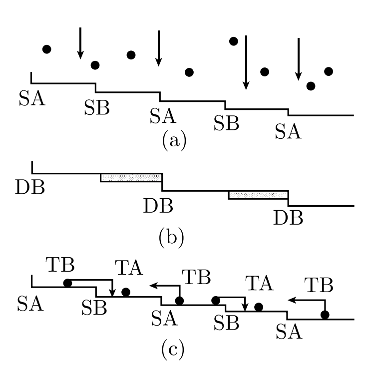


图 11.7　Si(001) 邻晶面上双层台阶的形成过程

11.4 超晶格的生长和化学组分突变界面的形成

图 11.8 是 Si/Si_xGe_{1-x} 超晶格生长过程中 RHEED 反射斑点强度随外延时间的变化曲线. 从图中可以看出 Si 层生长比 Si_xGe_{1-x} 慢 (前者的峰距大于后者的峰距), 每层生长完后均停止生长, 进行退火使表面平滑化, 使反射强度相应地恢复到初值. 在超晶格 AlGaAs/GaAs、InGaAs/GaAs 和 InAs/GaAs 生长过程中也采取了类似的表面平滑化处理.

如果超晶格 $A/A'/A/A'/\cdots$ 中每一层的厚度都很小, 就可以形成不产生错配位错的应变超晶格. 它有两个特点: ①应变超晶格薄膜和衬底 B 有严格的共格关系; ②在超晶格的 A、A′ 层中存在弹性应变. 应变超晶格可以分为 I 型和 II 型. 它们的示意图见图 11.9, 左侧的 I 型超晶格中的 A′ 和衬底 B 具有相同的大块晶格常数 a_S, 而 A 的晶格常数 a_1 大于 A′ 的晶格常数 a_2, 为了保持严格的共格关系, 衬底 B 受到压缩, 其弹性应变 ε 为负, 并随着衬底的深度 h 而逐渐下降, 超晶格总体在界面方向上二维受张, 其中 A 层的张应变显著大于 A′ 层的压应变 (见图 11.9 左侧下方). 右侧的 II 型超晶格中的 A 层和 A′ 层的大块晶格常数 a 和 a' 分别大于和小于衬底晶格常数 $a_S(a_1 > a_S, a_2 < a_S)$, 当 A 和 A′ 层厚度 d 和 d' 相等, $a_2 - a_S = a_S - a_1$ 时, 衬底和超晶格的平均应变 ε 均为零, 但超晶格中的 A 层受压、A′ 层受张 (见图 11.9 右侧下方).

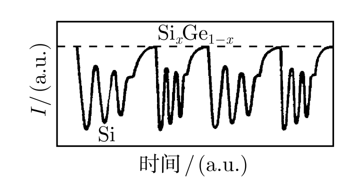


图 11.8 Si/Si_xGe_{1-x} 超晶格生长过程中 RHEED 反射斑点强度随外延时间的变化

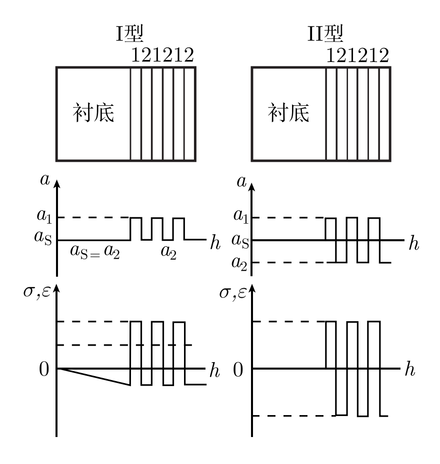


图 11.9 应变分布不同的两种超晶格 (图中 1 为 A 层, 2 为 A′ 层)

I 型超晶格总厚度增加时不仅超晶格中平均应变能增加, 衬底的应变能 σ 也增加, 衬底中最大应变可以认为和 A′ 应变相同, 均为 ε', A 层的应变为 ε, ε 和 ε' 之比近似等于衬底厚度 t_S 和超晶格总厚度之比, 即 $\varepsilon/\varepsilon' = t_S/n(d+d')$, 这里的 n 是超晶格的周期数, 随着 I 型超晶格总厚度的增大, 衬底和超晶格中总应变能迅速增大, 到达临界厚度后, 为松弛衬底和超晶格中的应变能, 衬底和超晶格之间产生错配位错.

而 II 型超晶格中的应变能限于超晶格中, 因为错配位错不能松弛平均应变为零的应变能, 因此 II 型超晶格可以始终保持严格的共格关系, 即保持赝形性 (pseudomorphism), 不随超晶格周期数的增大而产生错配位错. 实际上 II 型超晶格的条件常常难以达到, 为了减小超晶格中的应变能, 有时在衬底上沉积适当厚度的缓冲层, 使缓冲层和超晶格满足 II 型超晶格的条件.

不论 I 型和 II 型应变超晶格, 其亚层 A 和 A′ 层中都存在四方畸变, (001) 面内横向受压时在 [001] 生长方向上晶面间距增大 (可按弹性力学中的泊松比计算), 反之则面间距减小. 在沿 (110) 面制备薄膜试样并用高分辨透射电镜观察时, 可以看到 A、A′ 亚层中的 (111) 面在界面处有几度的转折, 如 A、A′ 层晶格常数相差 7%时, (111) 面在界面处转折达 3.5°. 利用高分辨 X 射线衍射方法也可以测定这种四方畸变. 有报道说, 卢瑟福背散射方法也可以用做这种测量. 超晶格的布里渊区尺度显著减小, 使声子谱中出现 Raman 谱峰的分裂. 根据 Raman 峰的分裂及其半宽度, 可以确定超晶格的周期 D 及其涨落 $\pm\Delta D$.

要形成短周期应变超晶格或形成化学组分突变的界面, 首先要如上所述形成二维生长晶核. 在 III-V 族化合物外延生长时, 关键是控制好 III 族和 V 族原子流之比和衬底温度. III 族原子过多时在表面上会形成小岛, 如 In 岛, V 族原子过多时在表面上会形成胞状结构. 这些都影响组分突变界面的形成. 在 In 岛等形成后可以停止 In 流, 继续通 V 族原子流使 III-V 族层平滑地形成.

另一种组分突变界面是所谓 δ 掺杂. 如 III-V 族化合物生长过程中蒸上 Si(n 型) 或 Be(p 型) 杂质后再生长 III-V 族化合物, 形成 III-V 族中间的 n^+ 或 $p^+\delta$ 层. 在 Si 中的 Sb、Ga、B 等元素有向表面偏析的倾向, δ 掺杂时衬底应降至室温, 掺杂后再在同样温度下蒸上 Si 层 (几个纳米厚), 随后加热至较低温度下固态外延形成 δ 掺杂的完整结构.

11.5 实际半导体薄膜的生长

11.5.1 半导体的一些性质

要生长高质量的外延半导体薄膜, 需要了解它们的性质. 表 11.2 是一些半导

体的晶格常数、熔点、热膨胀系数、298K 时的带隙和电子迁移率[14]. 表中还包括了少数半导体的介电常数和热导率. 衬底和薄膜的晶格常数和热膨胀系数对外延生长薄膜质量的影响最大. 带隙和电子迁移率等则对薄膜的光电性质有重大的影响. 带隙栏中的 I 和 D 分别表示间接带隙和直接带隙. 直接带隙半导体 (如 GaAs) 的发光效率远远大于间接带隙半导体 (如 Si).

表 11.2 一些半导体的晶格常数、熔点、热膨胀系数、带隙、电子迁移率、介电常数和热导率

	晶格常数/nm	熔点/K	热膨胀系数 /(10^{-6}/K)	带隙 (298K)/eV	电子迁移率 /(cm^2/Vs)	介电常数	热导率 /(W/cmK)
金刚石	0.3560	~ 4300	1.0	5.4	1800	5.66	20
Si	0.5431	1685	2.33	1.121(I)	1350	11.9	1.56
Ge	0.5657	1231	5.75	0.681(I)	3600	16	0.6
βSiC	0.436			2.35	> 800	9.7	5
ZnS	0.5409	3200	7.1	3.54	120		
ZnSe	0.5669	1790	7.0	2.58	530		
ZnTe	0.6101	1568	8.2	2.26	530		
CdTe	0.6477	1365	5.0	1.44	700		
HgTe	0.6460	943	1.9	0.15			
CdS			4.0	2.24(D)	340		
AlAs	0.5661	1870	5.2	2.16(I)	280		
AlSb	0.6135	1330	3.7	1.60(I)	900		
GaP	0.5451	1750	5.3	2.24(I)	300		
GaAs	0.5653	1510	5.8	1.43(D)	6500		
GaSb	0.6095	980	6.9	0.67(D)	5000		
InP	0.5869	1338	4.5	1.27(D)	4500		
InAs	0.6068	1215	4.5	0.36(D)	30000		
InSb	0.6479	796	4.9	0.165(D)	80000		

11.5.2 SiGe 薄膜的生长

从表 11.2 可见, Si 的晶格常数比 Ge 的晶格常数小 4%, 而 $Si_{1-x}Ge_x$ 合金的晶格常数随 x 的增大而线性地增大. 在 Si 衬底上外延 Ge, 或在 Ge 衬底上外延 Si 时两者的晶格常数差别过大, 外延 $Si_{1-x}Ge_x$ 合金 (x 取适当的值) 可以得到高质量的外延薄膜.

Si 衬底表面经过化学清洗后一般还残留有碳和氧杂质, 需要采取措施予以清除, 在超高真空环境中 500°C 退火 5 小时先将 C 除去 (和 H 形成容易挥发的碳氢化合物), 再在 900°C 退火 5 分钟将 O 除去 (SiO_2 和 Si 形成容易挥发的 SiO). 不经过 500°C 退火直接升温到 900°C 时, C 和 Si 会形成很稳定的 SiC 而难以除去.

经过处理的 Si 和 Ge 的表面一般出现再构, 它们的表面结构分别为：Si(100)-2×1, Si(110)-5×4, Si(100)-1×2, Si(111)-7×7, Si(111)-1×1 等, 以及 Ge(100)-2×1,

Ge(110)-1×3, Ge(111)-1×1 等.

Henzler[15], Iyer 等[16] 分别用 LEED 斑点轮廓分析方法和单层/衬底元素俄歇电子 (AES) 强度比方法得出: 单层 Si/Ge(100) 和单层 Ge/Si(100) 的最佳外延生长温度分别是 280°C 和 325°C, 此时得到的单层最平整, 和衬底之间的互扩散最少. 低能电子衍射 (LEED) 还得出: 在温度为 310°C 的 Si(100) 衬底生长 1~2 层 Ge 时, 原有的再构表面结构继续保持, 生长 3 层 Ge 时原有再构表面的 LEED 斑点消失, 主斑点强度显著降低, 生长到 6 层后, 开始岛状生长. 生长 100 层后又得到二维的 Ge 的 LEED 图, 但斑点宽化, 同时横向晶格常数逐步接近 Ge 块体的晶格常数 (比 Si 大 4%), 这说明错配位错已经产生, 薄膜中的应变基本上得到了松弛. 在温度为 310°C 的 Ge(100) 衬底生长 Si 的情形类似, 晶格常数在生长 10 层 Si 后逐步降低, 生长 100 多层后, 已接近 Si 的晶格常数.

以上结果说明, 要形成应变 Si/Ge 超晶格, Si 或 Ge 的层数应该控制在 3~9 层之间, 例如在 Si(100) 上可以生长 $Si_9/Ge_3/Si_9/Ge_3$ 应变超晶格 (超晶格由 9 层 Si、3 层 Ge 交替组成), Si 和 Ge 的生长温度和生长速率还需要分别控制, 如 Si_9 的生长温度为：280°C 升至 380°C 降至 320°C, 生长速率为 0.15nm/min; Ge_3 的生长温度为：320°C 降至 280°C, 生长速率为 0.5nm/min. 从生长 Ge 改变到生长 Si 的温度应严格控制在 280°C 以抑制 Ge 原子表面偏析引起的互扩散, 以保持突变的 Si/Ge 界面. 在 Ge(100) 上生长 $Ge_9/Si_3/Ge_9/Si_3$ 的过程比较简单, 其生长温度始终保持在 310°C. Si_9/Ge_3/Si(100) 应变超晶格中, Ge 层横向晶格常数缩小 4%, Si 层横向晶格常数不变 (和衬底的晶格常数一样). Ge_9/Si_3/Ge(100) 应变超晶格的情形类似, 其中的 Si 层横向晶格常数增大 4%, 而 Ge 层晶格常数不变. 电子显微镜研究得出: 上述两种短周期超晶格中位错密度小于 $10^6/cm^2$.

SiGe 在 Si 或 Ge 衬底上的生长过程随合金元素含量的增大而发生变化, 非衬底合金元素含量的增大使薄膜和衬底的错配度增大, 随薄膜厚度的增大容易产生错配位错以松弛应变. 生长模式也会由小错配度下的二维逐层生长改变为大错配度下的单层加岛状生长, 以至岛状生长. 生长模式转变的主要原因也是为了松弛薄膜和衬底错配引起的应变能[17]. 例如 $Si_{1-x}Ge_x$ 在 Si(100) 衬底上生长时, 其生长模式变化过程随 x 而变, x 愈小模式变化发生得愈缓慢. $Ge_{1-y}Si_y$/Ge(100) 的生长模式变化的过程类似, y 愈小模式变化发生得愈缓慢. 图 11.10 是 $Si_{1-x}Ge_x$/Si(100) 和 $Ge_{1-y}Si_y$/Ge(100) 应变薄膜最佳生长温度随 x 或 y 的变化曲线 (图中的两条实线)[18], 随着错配度的增大, 可以保持薄膜二维生长的最佳生长温度单调下降. 但是, 生长温度也不能太低或太高, 如图所示, $Si_{1-x}Ge_x$/Si(100) 的生长温度低到 200~300°C 时, 含 Ge 少的 $Si_{1-x}Ge_x$ 薄膜会形成非晶态 (图中的虚线); 而 $Si_{1-x}Ge_x$/Si(100) 的生长温度太高时二维的逐层生长会转变为三维的岛状生长 (图中的点划线). 应变 $Si/Si_{1-x}Ge_x/Si/Si_{1-x}Ge_x$/Si(100) 等超晶格的生长也需要考虑

合金元素含量的影响.

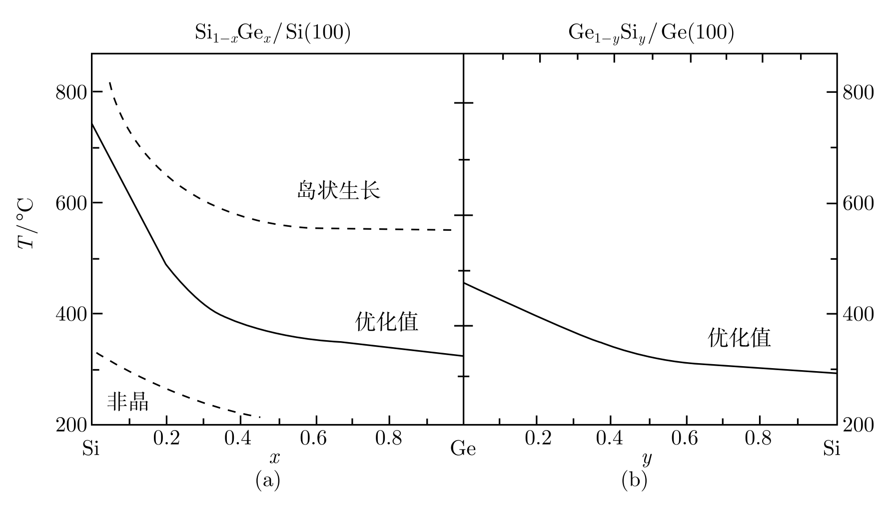


图 11.10 $Si_{1-x}Ge_x$/Si(100)(a) 和 $Ge_{1-y}Si_y$/Ge(100)(b) 应变薄膜的最佳生长温度

11.5.3 金刚石薄膜的生长

金刚石和 SiC 的带隙比 Si 和 Ge 大, 热导率比 Si 和 Ge 高, 可以制备成高温下使用的半导体材料. 金刚石和 SiC 薄膜还有多种其他应用, 近年来的研究工作很多. 以下先介绍金刚石薄膜的生长, 再介绍 SiC 等薄膜的生长.

金刚石薄膜的生长的常用方法有: 热丝化学气相沉积 (CVD) 方法, 等离子体增强沉积方法和直流放电沉积方法等.

热丝 CVD 方法利用加热到 2000~2600K 的 W、Ta、Nb 或 Re 丝分解 H_2 和少量 (0.1%~2.0%) 碳氢化物 (CH_4), 使碳原子沉积到 1100~1200K 的衬底上形成金刚石薄膜. H_2 气压一般为 50~100Torr, 使用的衬底一般是 Si、SiC 等, 衬底可以加上正偏压, 以便加速电子轰击衬底促进沉积在表面的碳氢化物分解, 生长速率一般是 1~10μm/h. 此方法生长成的薄膜一般是多晶, 质量较差, 不能达到制备器件的要求, 此外, 还有热丝会碳化变形变脆等缺点.

等离子体增强沉积方法经常引入频率为 2450MHz 的微波产生等离子体, 使 H_2 和少量 (0.1%~2.0%) 碳氢化物 (CH_4、C_2H_4 或 C_2H_2) 高度分解和电离, 例如它可以使 25%的氢成为原子态. 这种方法不需要电极, 避免了热丝方法中的灯丝变脆问题. 它还便于对衬底独立加热, 便于对沉积过程进行原位观测. 此方法产生的等离子体还可以用磁场约束在衬底附近, 以避免原子氢对容器石英窗口的浸蚀以及碳在窗口的沉积. 建立轴向磁场还可以在衬底附近实现电子回旋共振, 使集中在衬底附近的等离子体中的电子获得较高的能量. 衬底温度一般为 1100~1300K, H_2 气压一

般为 40∼100Torr, 碳氢化物含量一般是 0.2%∼5.0%, 生长速率一般是 1∼5μm/h. 目前, 电子回旋共振等离子体增强 CVD 方法已经得到广泛应用, 而射频 (13.56MHz) 等离子体沉积方法由于消耗的功率大, 已经比较少用, 后者除了频率不同, 其他工艺条件和电子回旋共振沉积类似.

直流放电沉积方法发展得比较晚, 它的设备简单, 只需以衬底为正极, 另一平板为阴极, 使 H_2 和少量 (0.1%∼2.0%) 碳氢化物气体发生直流放电, 就可以在衬底上沉积金刚石薄膜. 当电压为 1kV、电流密度为 $4A/cm^2$、气压为 20Torr 时, 温度为 875K 的硅和蓝宝石衬底上金刚石薄膜的生长速率可以达到很高 (20μm/h).

氢在金刚石薄膜生长中起着关键的作用, 由于石墨比金刚石更稳定, 在气相沉积金刚石薄膜中常常夹杂有石墨, 氢气经微波或热分解后成为原子态氢, 它可以和石墨化合成可以挥发的碳氢化合物, 从而使金刚石薄膜得到纯化. 不仅如此, 原子态氢还可以和吸附在薄膜上的碳氢化合物分子的双键、三键发生反应, 形成杂化的 sp^3 键. 由于金刚石中碳键也是 sp^3 键, 碳氢化合物分子 sp^3 键的形成有助于金刚石结构的延伸. 氢还可以使气体中的碳氢化合物分子尽可能保持更多的 sp^3 键. 所有气相 CVD 方法都要求气体中的氢成分达到 95%以上, 以便让更多的原子氢发挥上述各种作用.

由于 C–H 键比 C–C 键更强, 如果金刚石薄膜表面全是 C–H 键, 金刚石膜将不能生长, 但是 H–H 键比 C–H 键强, 因此, 原子态氢可以和表面上的 C–H 键中的氢化合成氢分子而离开表面, 空出 C 的单键以便和气体中的 C 结合成键, 使金刚石结构得以不断延伸. 当然空出的 C 单键更有可能和氢原子结合, 实验数据的分析得出: 空出的 C 单键和 C 结合之前, 已经和氢结合了上万次. 因此氢气的消耗很大, 它在金刚石薄膜生长的成本中占有相当的比重.

金刚石薄膜可以在大块金刚石衬底上外延成核长大, 在不同晶面上的生长速率不同, (100) 面上生长最快, 其次是 (110), (111) 上生长最慢. 在 (111) 面上生长的金刚石膜中含有大量孪晶等缺陷, 薄膜中的应力有时可以使薄膜出现裂缝. 金刚石衬底上 CVD 的具体原子过程还没有一个统一的说法.

金刚石薄膜可以在非金刚石衬底上成核长大, 常用的衬底有 Si, SiC, Al_2O_3, Cu, Ni, Pt, Ta 等. 在 Si 上生长时首先形成一薄层厚度为 5∼10nm 的 SiC, 在 Ta 上生长时形成的碳化物的厚度可以达到 8μm 以上, 金刚石再在这些碳化物上生长. 在 Cu, Ni, Pt 等金属上金刚石可以直接形成. 金刚石的成核需要一定的孕育期, 即表面的 C 需达到一定的过饱和度后才开始成核. 表面经过抛光产生许多微划痕后孕育期可以缩短, 容易形成碳化物的衬底上的碳化物过渡层的厚度也可以显著减小.

金刚石的表面能很大 (超过 $4000\,erg/cm^2$), 而硅的表面能一般是 900∼$1200erg/cm^2$(不同晶面有不同的值), 根据成核的经典理论, 金刚石在硅表面的润湿角很大, 因此金刚石一般以岛状模式生长, 在其他非金刚石衬底上的成核模式也如

此, 只有在金刚石衬底上才出现二维成核模式. 用微波等离子体增强 CVD 方法在硅表面生长金刚石时晶核可以有取向性, 长大的岛也可以显示光滑的小面 (facet), 如 CH_4/H_2 之比小于 0.4%, 小面为{111}, CH_4/H_2 处于 0.5%~1.2%, 小面为{100}, CH_4/H_2 大于 1.5%时, 不出现小面.

Williams 等[19] 用电子显微镜得到了硅表面生长的金刚石薄膜的横截面照片. 从照片可见, SiC 过渡层的厚度为 5nm. 从 Si⟨110⟩ 取向的电子衍射图可以看到: 硅的 ⟨111⟩ 强斑点 (由于晶格常数大位于内侧) 和 SiC 过渡层的弱斑点 (由于晶格常数小位于外侧) 的连线通过 000 斑点, 说明 SiC 过渡层和硅衬底有良好的共格关系. 金刚石的取向至少有两种：一种是和 Si 有以界面为镜面的孪晶取向关系, 另一种和前者有绕 ⟨110⟩ 取向的旋转对称关系, 两种金刚石晶粒的{110}都和电子束垂直. 高分辨电子显微镜研究得出, 除了孪晶, CVD 金刚石中还有大量的堆垛层错. 从表 11.2 可见, 硅和金刚石的晶格错配度很大, 需要有高密度的孪晶、位错和堆垛层错等缺陷去松弛金刚石薄膜中的应变.

11.5.4 SiC 薄膜的生长

SiC 薄膜的生长的常用方法是化学气相沉积 (CVD) 方法, 常用的衬底有 Si, SiC, TiC 等. SiC 很容易发生多型性生长, 常见的 SiC 有立方 βSiC 和六角 αSiC(包括 2H, 4H, 6H, 15H 等). 它们之间的区别是{111}堆垛次序的不同. 各种 SiC 的堆垛次序见表 11.3.

表 11.3 立方 βSiC 和六角 αSiC(2H, 4H, 6H, 15H) 的堆垛次序

名称	记号	晶系	堆垛次序
βSiC	3C	立方	AaBbCcAaBbCc(1 周期 6 层)
αSiC	2H	六角	AaBbAaBb(1 周期 4 层)
	4H	六角	AaBbAaCcAaBbAaCc(1 周期 8 层)
	6H	六角	AaBbCcAaCcBbAaBbCcAaCcBb(1 周期 12 层)
	15H	六角	AaBbCcBbAaCcAaBbAaCcBbCcAaCcBb(1 周期 30 层)

βSiC(3C)、αSiC(6H)、Si 和 GaAs 的性能的比较见表 11.4, 由表可见, βSiC 的能隙和电子迁移率比 αSiC 更适合于制备器件, 因此许多工作力图生长出缺陷少的立方 βSiC 薄膜.

表 11.4 βSiC(3C)、αSiC(6H)、Si 和 GaAs 的一些性能

	能隙/eV	迁移率/(cm^2/Vs)	介电常数	热导率/(W/cmK)
βSiC(3C)	2.35	> 800	9.7	4.9
αSiC(6H)	2.86	$\leqslant 400$	$\geqslant 9.7$	4.9
Si	1.12	1380	11.8	1.5
GaAs	1.43	8500	12.8	0.5

在 Si 衬底上生长 SiC 的工作最多, 首先将含 C_2H_4 或 C_3H_8 的氢气通向 1600K 的 Si 衬底生成一约 10nm 厚的 βSiC 单晶层, 它含有大量的{111}孪晶和堆垛层错, 表面也比较粗糙. 再向温度升高到 1660K 的 Si 衬底通总气压为一个大气压的含 C_2H_4 和 SiH_4 的氢气, 就可以以约 2μm/h 的速率生长 βSiC(100) 单晶薄膜. 薄膜中的缺陷主要是{111}孪晶和堆垛层错, 它们随膜厚增大而逐步减少, 但膜厚增大到 3μm 后缺陷不再减少, 一直到 20μm 仍如此. 除了孪晶和堆垛层错外, 常见的缺陷还有反相畴界等. Si(100) 衬底偏离 [011]2°～4° 可以减少缺陷的密度, 薄膜的表面也比较光滑.

用气源 MBE 方法成功地在偏离 $[2\bar{1}\,\bar{1}]4°$ 的 Si(111) 衬底上生长了 βSiC 单晶层, 先将 C_2H_2 通向 1173K 的衬底, 经 600s 生长出一层约 1～2nm 厚的 SiC 层, 再将 C_2H_2 和 Si 一起通向衬底生长 SiC 薄膜, 得到的薄膜质量和 1660K 高温生长的 CVD 薄膜一样好.

可以在 αSiC(6H) 衬底上生长 βSiC 单晶薄膜. 由于 Si 和 SiC 的晶格常数和热膨胀系数的差别分别为 20%和 8%, 在 Si 衬底上生长的 SiC 经常含有大量的缺陷. 要生长缺陷很少的 βSiC 单晶薄膜, 可以利用已经有商品的大块 αSiC(6H) 作为衬底, 这种生长一般在 αSiC 的以 Si 原子为终端的基面 (0001) 表面或 αSiC 的以 C 原子为终端的基面表面上进行, 衬底温度为 1683～1823K, 总气压为一个大气压. 在上述温度范围内都得到外延的 βSiC(111) 单晶薄膜, 横截面高分辨电子显微镜研究得出, 以 Si 终结的 αSiC 基面表面上得到的 βSiC 薄膜的缺陷很少, 界面也非常平整, 而以 C 终结的 αSiC 基面表面上得到的 βSiC 薄膜则表面粗糙、缺陷较多, 达不到制备器件的要求.

电子显微镜研究[20] 还得出, βSiC 薄膜中还存在一种重位畴界缺陷. 这种缺陷的形成过程如下: 在 αSiC(0001) 的 A 位置上的 βSiC 核可以分别占据 B 位置和 C 位置, 这两种核长大相遇后在边界上就会形成重位畴界缺陷. 在 αSiC 的偏离 $[11\bar{2}0]3°$ 的 (0001) 表面上生长 βSiC, 薄膜中的重位畴界缺陷可以显著减少.

还可以在 TiC 衬底上生长 βSiC 单晶薄膜. TiC 属于立方晶系的 NaCl 结构, 它的晶格常数 (0.4328nm) 和 βSiC 的晶格常数 (0.4360nm) 的差别只有 0.7%. TiC 大块单晶已有商品, 因此可以用它作为衬底生长 βSiC. 一般在 TiC(111) 面上生长 βSiC, 在生长之前先对 TiC(111) 进行 2300°C 高温退火 24 小时以消除其缺陷 (嵌镶块结构等), 在 1230°C 用 $TiCl_4+C_2H_2$ 气体生长一层 TiC, 再在 1250°C 用 $Si_2C_2H_{10}$ 气体生长 βSiC, 这种条件下生长的薄膜缺陷较少, 可以达到制备器件的要求.

11.5.5 BN 薄膜的生长

BN 有三种晶体结构: 亚稳的立方闪锌矿结构 (cBN), 纤锌矿结构 (wBN) 和类石墨结构 (hBN). 此外, 还有非晶态 BN. 目前薄膜生长方面的工作主要集中在 cBN

上. Inagawa 等[21] 用电子束蒸发 B 和等离子体激活的 N 在加上射频偏压 (从 0 到 −600V) 的衬底上沉积 BN, 当等离子体中的 Ar/N_2 为 4 时, 薄膜中 cBN 的含量增加到 100%, wBN 下降到零. Ikeda[22] 用反应离子镀技术在加上射频偏压的温度为 725K 的 Si 衬底上生长了 cBN, 其晶粒尺寸约为 10nm.

Davis 等[23] 用气源 MBE 方法在温度为 400°C 的 Si(100) 衬底上生长了 cBN, 生长时用电子束蒸发 B, 能量为 500eV 的电离的 Ar 和 N_2 之比为 1. 电子显微镜研究得出: 衬底上最先生长的是一层约 2nm 的非晶态 BN, 随后是 2~6nm 的晶态 hBN, 其 c 轴平行于 Si(100) 界面, 最后才生长 cBN, 其厚度可以达到 100nm. 傅里叶红外谱 (FTIR) 得出: 随着薄膜厚度由 1.25nm 增加到 50nm, 非晶态 BN 和 hBN 的峰逐步减小, cBN 的波数为 1080/cm 的峰显著增大. Kester 等[24]指出, 离子轰击是生长 cBN 的关键因素.

Doll 等[25] 用 KrF 激光熔蒸方法在 Si(001) 衬底上成功地异相外延生长了 cBN. 所用的靶材是热压或热解 BN, 激光条件是: 激光功率为 1.5J/cm^2, 脉冲宽度为 22ns, 功率密度为 0.2GW/cm^2, 频率为 6kHz. 电子衍射得出, 大量 cBN 小晶粒的 (011) 面优先平行于 Si(001), cBN 的晶格常数为 0.3615 nm, 和这种材料的标准值完全一致. 激光熔蒸羽辉中检测出有 B 和 N_2 分子, 但没有 BN 分子, 这说明 BN 是在 Si 衬底上形成的.

11.5.6 GaN 薄膜的生长

1986 年 Amano、Akasaki 等[26] 采用 MOCVD 方法和 AlN 缓冲层, 使缓冲层上生长的 GaN 膜的质量显著改善, 取得了 GaN 材料生长工作的一次突破. 1989 年 Amano、Akasaki 等[27] 利用低能电子辐照掺 Mg 的 GaN, 制备成良好的 p 型材料以及 p-n 结, 再次取得了 GaN 材料生长工作的突破. 1997 年名古屋大学的 Akasaki 教授获得日本政府的科教文奖 (两年一次).

GaN 蓝色和绿色发光管 (LED) 的发光效率已达 5%, 赶上了 GaAlAs 红色 LED 和 AlGaInP 黄色 LED 的发光效率. Nakamura 在发展 GaN LED 和激光管 (LD) 器件方面成绩显著, 获得了 1997 年美国材料研究学会 (MRS) 奖. 他们用 InGaN 为激活层、GaN 为接触层、AlGaN 为覆盖层, 使单量子阱蓝色 LED 的亮度在 1995 年比常规的蓝色 SiC LED 和绿色 GaP LED 增大约 100 倍. 在激光管 (LD) 方面, 1995 年 Nakamura 制备成蓝–紫色 LD. 1997 年他所在的 Nichia Chemical 公司宣布激光管在室温寿命可达 10000 小时. 有人估计, GaN 器件在化合物半导体市场份额将由 1997 年的 2%快速增加到 2006 年的 20%, 成为和 GaAs、InP 并列的重要化合物半导体.

GaN(六角和立方晶体)、AlN(六角晶体)、InN(六角晶体)、BN(立方晶体) 和常用的蓝宝石 (Al_2O_3 六角晶体) 衬底的晶格常数见表 11.5, 外延 GaN(六角晶

体)、AlN(六角晶体) 和蓝宝石衬底的晶格常数差别很大. 如果 GaN 和 AlN 的基面 (0001) 相对 Al_2O_3 的基面旋转 30°, 则 GaN 和 AlN 的基面上扩大 $\sqrt{3}$ 倍的周期分别为 0.552nm 和 0.539nm, 比 Al_2O_3 的 a(0.4758nm) 分别大 16.1%和 13.3%, 还可以勉强外延生长. 由表可见, GaN 的带隙大, 可用来制备蓝色发光器件, 而 InN 的带隙较小, InN 和 GaN 形成合金 InGaN 后可以使带隙从 3.45eV 减小到适当的值, 以便用来制备绿色发光器件.

表 11.5 一些氮化物和氧化铝的晶格常数和带隙

	InN	GaN	GaN	AlN	BN	Al_2O_3
晶系	六角	六角	立方	六角	立方	六角
a/nm	0.354	0.319	0.454	0.311	0.3615	0.4758
c/nm	0.570	0.518		0.498		1.2991
带隙/eV	1.95	3.45	3.26	6.2	6.4	

1991 年 Nakamura[28] 用 GaN 缓冲层代替 AlN 缓冲层制备出高质量的 GaN 薄膜. 他用所谓的双气流 MOCVD 方法在温度为 450~600°C 的蓝宝石 (0001) 衬底上生长 GaN 缓冲层 (厚度为 10~120nm), 再将衬底的温度升高到 1000~1030°C, 经 60 分钟, GaN 薄膜厚度达到 4μm.

1991 年 Yoshimoto 等[29] 用 MOCVD 方法在蓝宝石 (0001) 衬底生长了 InGaN 膜, 衬底温度为 500~800°C, 以 0.2~0.4μm/h 的速率生长约 0.5μm 的 InGaN 膜. 在 500°C 生长时 $In_xGa_{1-x}N$ 中 In 含量 x 最大可达 0.5. 在 800°C 生长时 x 可达 0.12~0.23.

1992 年 Nakamura 等[30] 在 GaN 层上生长出高质量的 InGaN 膜. 他们用双气流 MOCVD 方法在 510°C 的蓝宝石 (0001) 衬底上生长约 30nm 厚 GaN 缓冲层, 再升温到 1020°C 生长 GaN 膜, 30 分钟后 GaN 达 2μm 厚, 再降温至 830~780°C, 将 N_2 代替 H_2, 并加进 TMI(trimethylindium, 三甲基铟) 生长 InGaN 膜, 40 分钟后膜厚达 0.3μm. 双晶衍射摇摆曲线显示有缓冲层后 InGaN(0002) 峰宽已降至 8~ 9′. 830°C 生长的膜的光荧光 (PL) 峰位于 400nm(3.10eV), 峰宽很窄 (70meV), 并且很亮. In 含量 x 增至 0.26 时 PL 峰位于 445nm(2.79eV).

吴学华等[31] 的透射电子显微术研究得出: 蓝宝石衬底预先的氮处理对 GaN 的微结构有显著的影响. 短时间 (60s) 氮处理比长时间 (400s) 氮处理好. 短时间氮处理后 GaN 缓冲层由立方或六角 GaN 岛 (包含许多堆垛无序) 组成, 高温生长时形成少数 GaN 大岛, GaN 大岛不断长大直至相遇, 当薄膜厚度约为 500nm 时, 形成连续膜, 生长转化为台阶流动模式, GaN 薄膜逐渐变为表面有许多台阶的光滑膜. 此时穿过位错 (TD) 由两部分组成, 小部分是大岛中的 TD, 大部分是大岛相遇时产生的 TD, 其总数约 $10^8/cm^2$. 长时间氮处理后高温生长的 GaN 薄膜的 TD 总数

达到 $10^{10}/cm^2$. 由以上结果可以得出: GaN 膜生长机制是岛状生长, 它的微结构是取向相当一致的多晶体, 而不是单晶体, 膜中晶粒为柱状, 众多的位错主要集中在晶粒界面上, 晶粒内部缺陷 (位错等) 较少、比较完整. 由此可见, 采用低温生长的 GaN 为缓冲层后, 高温生长的 GaN 部分润湿在缓冲层的小岛上成核长大, 这样的生长一是成核密度低, 横向生长快; 二是各晶粒取向差小, 晶界 TD 密度低. 一旦 GaN 膜连续后, 生长模式转化为台阶流动模式, 使晶界 TD 密度进一步减少.

GaN 发光器件中的位错比 GaAs 器件多几个量级, 但不影响它的发光寿命, 这里的原因可能是 GaN 发光器件中的位错不易运动和增殖, 而 GaAs 器件中位错容易运动和增殖, 形成不发光的黑线缺陷, 严重影响发光, 所以 GaAs 中的位错密度应降到 $10^2/cm^2$ 以下.

六角 GaN 薄膜还可以用气源 MBE 方法在 Al_2O_3(0001) 上生长, 一般用 AlN 或低温生长的 GaN 作为缓冲层, 金属气体一般用蒸发方法产生, N_2 常常用电子回旋共振 (ECR) 或射频 (RF) 方法活化. 衬底温度也逐渐从 650°C 提高到 800°C, 以保证较高的表面扩散率和反应效率, 使 GaN 薄膜的质量有所提高. 一些研究[32] 还得出: 在 6H SiC(0001) 上生长的 GaN 薄膜的质量更好, 如它们的 X 衍射峰宽很小, 荧光峰很锐等.

由于 ECR 或 RF 方法产生的等离子体中的高能量粒子在 GaN 薄膜中引起较多缺陷, 近来用 NH_3 作为 N 源的研究逐渐增多, 其生长速度达到 MOCVD 的水平, 晶体质量也可以满足器件制备的要求[33].

立方 GaN(βGaN) 薄膜的生长已经引起人们的注意. Paisley 等[34]最早生长成 βGaN 单晶薄膜, 使用的方法是气源 MBE, 先在 900°C 的 Si(100) 衬底上生长 4~6μm 厚的 SiC(100) 膜, 再在它上面生长 βGaN 薄膜. 电子显微镜研究显示, βGaN 薄膜刚生长时产生的孪晶随薄膜厚度的增加而迅速减少. Strite 等[35] 用 GaAs 衬底先生长 0.5μm 厚的 GaN 缓冲层, 再在它上面 600°C 生长 βGaN 薄膜. Yoshida 等[36] 也在 GaAs(100) 衬底上生长了 βGaN 薄膜, 而在 GaAs(111) 衬底上生长的是六角 αGaN 薄膜. 他们还在立方 βSiC 衬底上生长了质量更好的 βGaN 薄膜. He 等[37] 在 GaAs(100) 衬底上生长了 βGaN 薄膜, 他们使用冷阴极离子枪电离 N_2 作为气源. Yang 等[38] 在 GaAs(100) 衬底上生长 βGaN 薄膜时用 RHEED 监测表面化学成分, 当 N/Ga 接近 1 时, 薄膜的质量最好. 在 βSiC (001) 上也生长成 βGaN 薄膜. Strite 等[39] 还在 GaAs(100) 衬底上生长成 βInN.

11.5.7 AlN 薄膜的生长

AlN 一般为六角的纤锌矿结构. 此外, 还有非晶态 AlN. 常用的衬底有 Al_2O_3(0001), $Al_2O_3(01\bar{1}2)$, αSiC(6H)(0001) 邻晶面, Si(111) 等. 常用的生长方法是气源 MBE 方法和 MOCVD 方法. 生长温度一般是 1100~1200°C, 所用的 N_2 可以用微

波电子回旋共振 (ECR) 方法活化. Rowland 等[40] 在 6H SiC 衬底上生长 2H AlN 纤锌矿结构后再生长出立方的 3C SiC. 该研究组还生长成 2H $(AlN)_{0.3}(SiC)_{0.7}$ 单晶薄膜.

20 世纪 80 年代以来, AlN 在 $Al_2O_3(0001)$ 上作为缓冲层, 对优质 GaN 薄膜的生长起了重大的推动作用. 以 AlN 为缓冲层的原因是 AlN 和蓝宝石的匹配略为好一些, 但后来 AlN 缓冲层上生长的 GaN 膜的性能 (迁移率、载流子浓度) 不如 GaN 缓冲层上生长的 GaN 膜好, 目前生长 GaN 膜时一般均以低温生长的 GaN 为缓冲层.

11.6 非晶态薄膜的生长[41]

非晶态薄膜不限于半导体材料, 但是在制备薄膜过程中半导体元素很容易在常规条件下形成非晶态, 而金属材料一般在常规条件下形成多晶态, 主要原因是：半导体的共价键结构容易形成无规网络结构, 而金属材料一般需要熔入小的异类原子才能在急冷条件下形成无规密堆的非晶态结构. 在本节中主要介绍非晶态半导体薄膜 (包括结构相近的其他非晶态薄膜) 的生长.

11.6.1 非晶态的分类 (非金属)

非晶态可以按组分进行分类, 如 a-Si, a-Ge, a-C, a-Se, a-S, a-GaAs, a-GaP, a-BN(a 表示非晶态); 非晶态还可以按是否形成无规网络结构进行分类, 如琉态 (vitreous, 二配位或三配位) 材料 (a-Se, a-SiO_2 等) 和非琉态 (non-vitreous, 四配位) 材料 (如 a-Si, a-Ge, a-GaAs, a-GaP 等).

周期表中容易形成非晶态的元素有 B, C, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te 等, 周期表中容易形成非晶态化合物的元素是这些元素加上 H, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, Sn, N, Bi, F, I 等, 其中研究和开发得最多的是 a-Si:H, a-SiO_2 等.

当熔体从高温以一定速率冷却下来, 它的体积 V、熵 S 和焓 H 不断下降, 温度 T 达到熔点 $T_{\rm m}$ 时体积、熵和焓急剧下降, 材料成为晶态, 晶态材料的体积、熵和焓随温度的下降而缓慢地下降 (图 11.11). 如果熔体的冷却速率足够快, 它可以把过冷熔体保持到熔点以下, 再在玻璃化温度 $T_{\rm g}$ 转变为玻璃态 (非晶态). 此时材料的体积、熵和焓随温度下降的曲线出现转折. 玻璃化温度 $T_{\rm g}$ 随冷却速度而变, 冷却速度更快时, 玻璃化温度由 $T_{\rm g}$ 降为 $T'_{\rm g}$(图 11.11), 两者的差别可以大到几十度. 一般非晶态材料的体积、熵和焓比晶态材料的体积、熵和焓大, 前者的原子排列混乱, 密排度低, 热力学上不够稳定. 玻璃化温度以下, 材料的黏滞度增大到约 10^{13} 泊 (Poise) 以上.

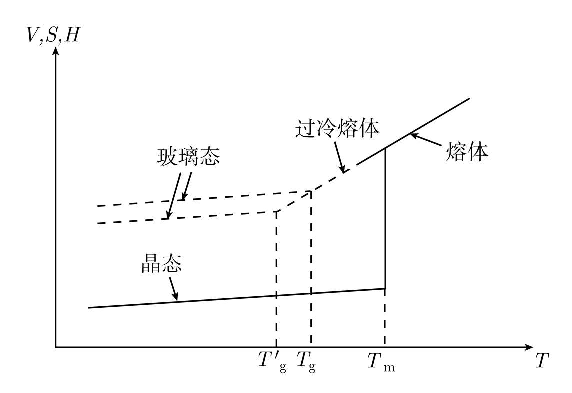


图 11.11 冷却时材料的体积 V、熵 S 和焓 H 的变化

玻璃化温度 T_{g} 的经验公式是

$$T_{\mathrm{g}} = 0.7T_{\mathrm{m}}$$

对琉态材料, 它们的晶化温度 T_{c} 高于玻璃化温度 T_{g}, 低于熔点 T_{m}, 即

$$T_{\mathrm{g}} < T_{\mathrm{c}} < T_{\mathrm{m}}$$

这种材料在升温过程中在T_{g} 处发生明显的结构弛豫, 形成相对稳定的无规网络结构. 对非琉态材料, 如 a-Si, a-Ge, a-GaAs, a-GaP 等, 晶化温度低于玻璃化温度. 在升温过程中非晶态结构弛豫之前, 就发生晶化. 两种材料之间的差别是由于琉态材料的能量比它们的晶态高得不多, 因为它们一般是二配位或三配位的, 受到的空间约束较少. 而非琉态材料中的原子都是四配位的, 其能量比它们的晶态高得多, 因此它们的非晶态很不稳定, 在升温过程中容易发生放热以致在较低温度下很快晶化.

图 11.12 是两种材料的晶化温度T_{c} 或玻璃化温度 T_{g} 和熔点 T_{m} 的关系图, 由图可见, 琉态材料显然满足 T_{g}=0.7 T_{m} 的经验式, 而非琉态材料的晶化温度比此经验式给出的直线低得多.

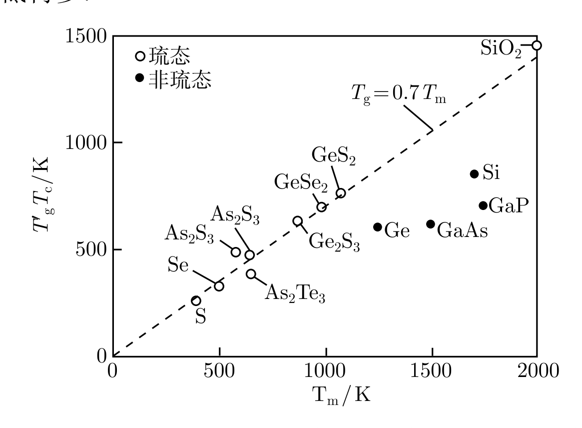


图 11.12 琉态和非琉态材料的玻璃化温度 T_{g} 或晶化温度 T_{c}

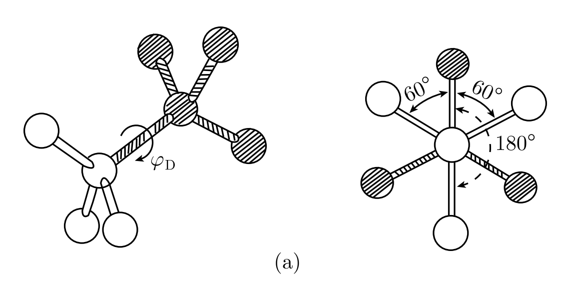
非晶态薄膜的常用制备方法有：热蒸发和电子束蒸发方法, 溅射方法 (包括直流溅射、射频溅射、微波等离子体溅射等), CVD 方法等.

11.6.2 非晶态材料的原子结构

非晶态半导体材料的结构可以用无规网络结构描述, 金属非晶态材料的结构可以用混乱密堆模型描述, 非晶态高分子材料的结构可以用无规线团模型描述.

非晶态材料原子结构的共同特点是: 原子的排列没有长程序 (平移对称性), 而只有短程序. 这种短程序具有一定的统计性, 即原子之间的最近邻距离基本固定, 但有一定的涨落; 非晶态半导体中键角基本固定, 但有更大的涨落. 这些涨落可以近似地用高斯函数进行描述. 以 a-Si 为例, 晶态 Si 中 Si 原子之间的距离是 0.235nm(键长), 非晶态 Si 中键长有 1%~2%的涨落, 即涨落为 0.002~0.004nm; 晶态 Si 的键角是 109.5°, 非晶态 Si 中键角有 7%~12%的涨落, 由此涨落引起的原子横向位移为 0.03~0.05nm. 由此可见, 这种位移对长程序的破坏比键长的涨落更严重.

为了表示第三近邻原子的序, 可以采用图 11.13(a) 所示的两面角 φ_{D}. 为了说清楚两面角的定义, 取出四层 (111) 原子面 aBbC(从左到右) 中的八个原子, 其中 Bb 层原子各有一个, a、C 层原子各有三个. 它们组成图中间的键, 在将晶格常数取为 1 后, 其坐标可以分别取为 (0,0,0) 和 (1/4,1/4,1/4). a 层三个原子的坐标分别是 $(-1/4,1/4,-1/4),(1/4,-1/4,-1/4)$ 和 $(-1/4,-1/4,1/4)$. 它们和 (0,0,0) 原子的距离都是 $\sqrt{3}/4$. C 层三个原子 (有阴影线)的坐标分别是 (2/4,2/4,0),(2/4,0,2/4) 和 (0,2/4,2/4). 它们实际上是晶胞中的三个面心原子, 它们和 (1/4,1/4,1/4) 原子 (有阴影线) 的距离也都是 $\sqrt{3}/4$. 两面角 φ_{D} 是 aBb 三组原子 (共五个)决定的三个面和 BbC 三组原子 (共五个) 决定的三个面之间的夹角. 晶态 Si 中两面角是 60° 和 180°, 如图 11.13(a) 右侧沿 [111]的投影图所示, 两个 aBb 原子决定的面和 BbC 原子决定的面之间的夹角是 60°, 另一 aBb 原子决定的面和 BbC 原子决定的面之间的夹角是 180°. 非晶态 Si 中两面角有相当大的涨落, 见图 11.13(b). 这种无序在非晶态 Si 薄膜生长中很容易发生, 因为比 aB 层先生长的 bC 原子基本上不受其他原子的约束.



(a)

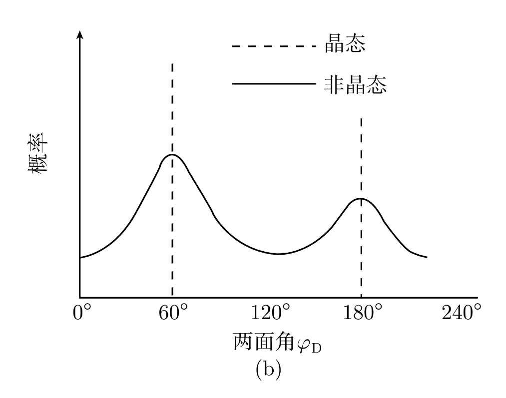


图 11.13 晶态 Si 和非晶态 Si 的两面角 φ_D(a) 及其分布 (b)

径向分布函数 (RDF) 可以很好地描述非晶态和晶态材料的原子结构的差别, 图 11.14 是晶态、非晶态、液态 Ge 的实验径向分布函数. 晶态 Ge 的径向分布函数有许多尖锐的峰, 它们分别对应于 Ge 晶体结构中各近邻原子对的距离. 表 11.6 是 Ge 晶体中各近邻原子对的坐标 (以晶格常数为单位) 和距离. 如果以晶格常数为单位, 从各近邻原子对的坐标可以很容易地计算出距离, 如最近邻 (0,0,0)-(1/4,1/4,1/4) 原子对的距离为 $\sqrt{3}/4$, 次近邻 (0,0,0)-(2/4,2/4,0) 原子对的距离为 $\sqrt{8}/4$, 第三近邻 (0,0,0)-(3/4,1/4,−1/4) 原子对的距离为 $\sqrt{11}/4$ 等.

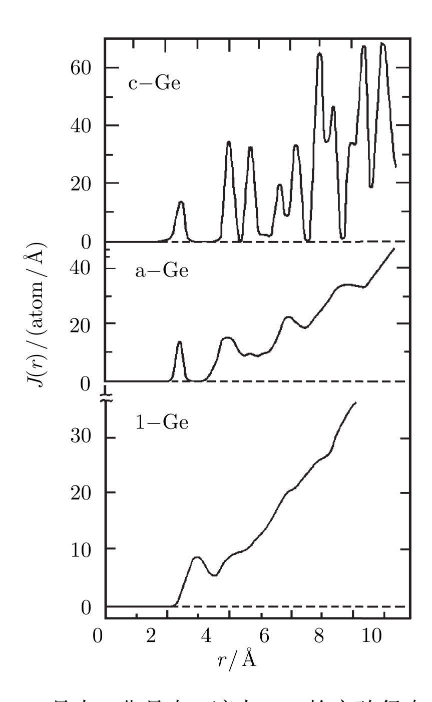


图 11.14 晶态、非晶态、液态 Ge 的实验径向分布函数

表 11.6 Ge 晶体中各近邻原子对的坐标和距离

近邻顺序	原子对的坐标	距离/nm	距离比值
最近邻	如 (0,0,0)-(1/4,1/4,1/4)	0.245	1.000
次近邻	如 (0,0,0)-(2/4,2/4,0)	0.400	1.633
第三近邻	如 (0,0,0)-(3/4,1/4,−1/4)	0.469	1.915
第四近邻	如 (0,0,0)-(4/4,0,0)	0.566	2.310
第五近邻	如 (0,0,0)-(3/4,3/4,1/4)	0.617	2.517
第六近邻	如 (0,0,0)-(4/4,2/4,2/4)	0.692	2.829
第七近邻	如 (0,0,0)-(5/4,1/4,−1/4)	0.735	3.000
第八近邻	如 (0,0,0)-(4/4,4/4,0/4)	0.800	3.266
第九近邻	如 (0,0,0)-(5/4,3/4,−1/4)	0.837	3.416
第十近邻	如 (0,0,0)-(6/4,2/4,0)	0.895	3.652
第十一近邻	如 (0,0,0)-(5/4,3/4,3/4)	0.928	3.786
第十二近邻	如 (0,0,0)-(6/4,2/4,2/4)	0.938	3.830

由表可见, 最近的若干对原子间的近邻距离相差较大, 最后的几对原子间的近邻距离相差很小. 这些原子对的近邻和图 11.14 的晶态 Ge 的实验径向分布函数的峰位符合, 实验径向分布函数中第十个峰和表中第十、十一近邻距离相符. 本来这些峰应该是没有宽度的, 热振动引起的原子位移使峰有一定的宽度.

非晶态 Ge 的实验径向分布函数有若干平缓的峰 (图 11.14), 它们对应非晶态结构中最近邻、次近邻、第三近邻等原子对的距离. 由于各个近邻原子的距离有较大的涨落, 导致这些峰的宽度显著增大, 并且使晶态中的相近的峰合并, 使距离较远的峰不再出现. 液态 Ge 的径向分布函数中只有一个平缓的峰, 这说明液体 (接近熔点时) 中的原子还保持一定的近程序, 和气体有所不同. 气体中径向分布函数是一个和 $4\pi r^2$(r: 原子间距离) 成正比的抛物线, 它和液体径向分布函数 $r >$0.4nm 的部分接近.

非晶态 Ge 的径向分布函数 (RDF) 中和最近邻、次近邻、第三近邻等原子对对应的平缓峰可以用晶态金刚石结构中各近邻的距离的涨落来说明. 最近邻原子的距离 (图 11.15 中的 r_1) 的涨落很小, 因此非晶态 Ge 的径向分布函数中第一个峰几乎和晶态一样尖锐, 位置也很相近. 次近邻的距离 (图 11.15 中的 r_2) 可以表示为

$$r_2 = [2(1-\cos\varphi)]^{1/2} r_1 = 2\sin(\varphi/2) r_1 \tag{11.1}$$

这里 φ 是键角, $r_1 = \sqrt{3}/4$ 是最近邻距离, 晶态中 $r_2 = \sqrt{8}/4$. 对 RDF 的定量分析得出: 非晶态中 φ 的变化约为 10°, 引起的距离的变化约 0.03nm, 使 RDF 的第二峰显著增宽, 和非晶态实验曲线第二个峰的宽度符合得很好.

第三个大峰的距离 (图 11.15 中的 r_3) 可以表示为

$$r_3 = \{5 - 4[\sin^2\varphi\cos^2(\varphi_{\mathrm{D}}/2) + \cos\varphi]\}^{1/2} r_1 \tag{11.2}$$

这里的 φ_D 是图 11.13 中的两面角. 如图 11.13(b) 所示, φ_D 可以取各种角度, 按 r_1=0.245nm, φ=109.5° 计算得到 r_3 处于 0.41nm(φ_D 为 0°) 和 0.62nm(φ_D 为 180°) 之间. 考虑到图 11.13(b) 中的两面角在 60° 和 180° 处有峰值, 此时可以认为: 非晶态实验曲线中的 0.47nm 的小峰和约为 0.6nm 的大峰反映出 φ_D 为 60°(此时的 r_3 和 0.47 nm 相近) 和 180° 的序仍保持了下来.

图 11.14 中的第四个大峰可以用图 11.15 中锯齿状原子链来解释. 这些原子链原来和晶态金刚石结构 (110) 面上的原子链对应, 和晶态的不同是非晶态中这些原子链很短, 相互间的距离也有较大的涨落. 根据晶态金刚石结构 (110) 面上的原子链中原子间的距离, 可以计算出图 11.15 中最近邻、次近邻等四个距离分别是 r_1, r_2[即 (11.1) 式], r_3=$(5-4\cos\varphi)^{1/2}r_1$[即 (11.2) 式的 φ_D 为 180° 的值], $r_4 = 2r_2, r_4 = 2r_2$ 和第四个大峰的位置对应. 这说明晶态金刚石结构 (110) 面上的原子链中很短的片断也被保留了下来.

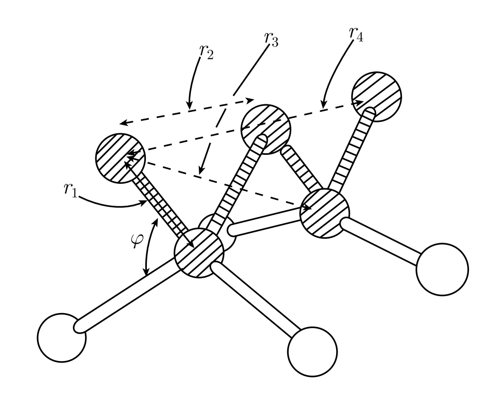


图 11.15 晶态金刚石结构中近邻原子的距离

非晶态材料原子结构中存在有各种缺陷. 其中原子尺寸的缺陷有非晶态半导体中的悬键, 填补悬键的 H 原子等. 1nm 量级的缺陷有微空洞、微夹杂物等, 这种缺陷可以称为介观缺陷, 一般的 X 射线方法和拉曼散射方法难以分辨, 需要利用高分辨电子显微镜方法. 微空洞的存在还可以从密度测量中间接地推断出来. 一般情形下, 非晶态的密度比晶态小几个百分点. 较大的 10~100nm 的空洞或夹杂物可以用 X 射线小角散射方法测定, 也可以用中子小角散射方法测定. 这种方法可以测定微空洞的大小、形状 (球状、盘状或杆状) 和数量. 在非晶态硅中, 微空洞的内表面的悬键常常被 H 原子填充, 其内部也常常含有氢气.

更大一点的缺陷结构是薄膜的柱状结构. 这种柱状结构中的柱一般大体上和薄膜表面垂直, 它们由原子排列紧密的几十至几百纳米的柱组成, 柱和柱之间有许多零散微空洞. 一般认为这种结构是薄膜生长过程中先向上生长的柱的阴影效应 (遮挡了倾斜来到的后续原子) 引起的.

11.6.3 非晶态结构的计算机模拟

早期的计算机模拟工作使用钢球混乱密堆模型, 得到的结构和实验原子径向分布函数基本上相符. 但它不能够用来探讨原子振动等问题, 因为模型中没有引入适当的原子间势函数.

近期的模拟引入适当的原子间势函数, 如 Keating 势、Weber 的键电荷互作用势等[42−44], 在原子逐一沉积下来时, 允许原子发生一定的弛豫、调整位置, 从而引入无序. 在模拟时一般引入周期性边界条件. 显然, 原子弛豫过程和原子间势函数之间有密切的关系, 要得到好的结果, 首先要有合适的势函数.

最近的模拟采用分子动力学方法计算大量原子的运动方程, 允许原子在互作用下不断调整位置取得适当的能量上亚稳定的状态. 这种计算工作量很大, 但计算机的发展为这种计算提供了条件. 它的一大优点是: 可以计算大量原子的热过程, 如退火过程、原子的弛豫过程等.

11.7 石墨烯的制备、结构和性质

近 20 年来, 碳元素形成的新的奇异结构引起了各国研究人员的极大兴趣. 三维的金刚石、"准二维" 的石墨、一维的碳纳米管、准零维的富勒烯球组成了丰富的碳系家族. 最近, 石墨烯 (graphene) 作为真正的二维材料使碳系家族更加完整. 石墨烯具有独特的电子结构, 表现出许多新颖、优异的物理性质, 有广阔的应用前景.

石墨烯是一种由纯碳原子构成的、只有一个原子厚度的完美的二维晶体. 石墨烯中碳原子形成了具有六次旋转对称的蜂巢状结构 (图 11.16), 其二元晶胞基矢 $a = b$, 夹角 γ=120°. 石墨烯中碳原子的排列与石墨的 (0001) 面单原子层中碳原子的排列相同.

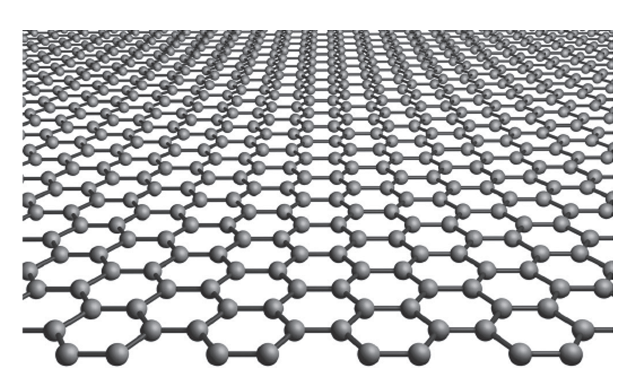


图 11.16 石墨烯结构 —— 碳原子以蜂巢状排列

石墨烯化学上属于多环芳香烃. 石墨烯中的碳碳键长, 即近邻碳原子之间的距

离为 0.142 nm, 说明石墨烯中的碳–碳原子间重叠积分的比重相当大, 但和其他碳碳键相比 (金刚石、石墨、苯 C_6H_6、乙烯 C_2H_4、乙炔 C_2H_2 中的碳碳键长分别是 0.154nm、0.140nm、0.138nm、0.132nm 和 0.120nm), 没有特殊的异常. 石墨烯的特殊性能来自石墨烯的整体结构. 石墨烯结构中每个碳原子均为 sp^2 杂化, 并贡献剩余一个 p 轨道上的电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动, 赋予石墨烯良好的导电性.

11.7.1 石墨烯的发现获得诺贝尔物理学奖[45,46]

物理学界过去一直认为热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下单独稳定存在, 直至 2004 年, 英国曼彻斯特大学两位原籍苏联的物理学家安德烈 盖姆 (Andre Geim) 和他的学生康斯坦丁 诺沃歇洛夫 (Konstantin Novoselov) 成功地用简单的机械办法从石墨中分离出大片单层石墨烯[45]. 他们两人 “由于在二维石墨烯材料的开创性实验成果” 共同荣获 2010 年诺贝尔物理学奖. 正如 2010 年诺贝尔物理学奖评选委员会所指出的那样, “石墨烯研究的难点不是制备出石墨烯的结构, 而是分离出足够大的、单层的石墨烯, 以确证、表征以及验证石墨烯的独特的二维特性. 这正是安德烈 盖姆和康斯坦丁 诺沃歇洛夫的成功之处”.

诺沃歇洛夫于 1974 年出生于俄罗斯. 石墨烯制备成功才 6 年时间就获得诺贝尔奖, 这使诺沃歇洛夫感到意外. 他说：“今天早上听说这个消息时, 我非常惊喜, 第一个想法就是奔到实验室告诉整个研究团队.” 盖姆于 1958 年生于俄罗斯, 在获得诺贝尔奖之前, 盖姆就以富有创意的科学实验设计和天马行空式的研究方法而闻名于物理学界, 他具有丰富的想象力和敏锐的洞察力, 并将科学研究当做快乐的游戏, 喜欢就一些古怪、疯狂的想法在周五晚间进行一些 “打了就跑的实验”, 例如飞翔的青蛙、磁畴壁和石墨烯等, 其中石墨烯的研究是最重要的发现[46].

11.7.2 石墨烯的制备方法[45−53]

自盖姆等从大块石墨中剥离出石墨烯以来, 制备石墨烯的新方法层出不穷, 目前国际上制备石墨烯和多层石墨薄片的方法主要有机械方法和化学方法, 包括机械剥离法、碳化硅热解法、金属表面外延法、化学解理法等.

1. 机械剥离法

微机械剥离法是最初用于制备石墨烯的物理方法. 石墨的层间作用属于弱键 (van der Waals 键), 很容易互相剥离. 根据这个原理, 诺沃歇洛夫和盖姆将石墨烯薄片从石墨中分离出来[45]. 具体方法是：用氧等离子束在高取向、高温热解石墨表面刻蚀出宽 5μm 深的槽面, 将其粘到附有光致抗蚀剂的 SiO_2/Si 基底上, 焙烧后, 用透明胶带反复剥离出多余的石墨薄片, 将剩余在基底上的石墨薄片浸泡于丙酮溶液中, 通过超声清洗去除较厚的石墨薄片, 最后在原子力显微镜下挑选出厚度

仅为一个单原子层的石墨烯. 用该方法也可以在其他绝缘体基底, 如 $SrTiO_3$, TiO_2, Al_2O_3 和 CaF_2 等上制备出石墨烯.

机械剥离法原理简单, 可以得到宽度达 10μm 尺寸的石墨烯片, 但不易得到独立的单原子层厚的石墨烯薄片, 且石墨烯尺寸不易控制, 难以实现大规模制备.

2. 碳化硅热解法[47]

该法是通过加热 6H-SiC 单晶, 除去表面 Si 原子, 得到在 SiC(0001) 面上外延生长的石墨烯结构. 具体过程是：将表面经氧气或氢气刻蚀后的 SiC 单晶, 置于高真空和高温 (1000°C) 环境下, 通过电子束轰击除去表面氧化物 (可利用俄歇电子能谱确定表面氧化物是否完全被移除). 然后将单晶加热至 1250~1450°C, 维持恒温约 1~20 分钟, 使表面层中的 Si 原子蒸发. 表面剩余的碳原子将发生重构, 形成极薄的石墨层, 其厚度 (单层或多层) 由加热温度决定.

这种方法有一定技术优势：①它能够制备出单层石墨烯或少数层的石墨薄片; ②由于 SiC 本身是一种性能优异的半导体材料, 与目前的 Si 基半导体工艺相兼容. 其缺点是：①由于 SiC 晶体在高温加热过程中表面容易发生重构, 难以获得大面积、厚度均一的石墨烯; ②制备的条件需要高温和高真空, 成本较高; ③石墨烯从 SiC 衬底分离时会非常困难.

3. 金属表面外延法

常用两种方法进行金属表面石墨烯的制备. 一种方法是通过降温使体相溶解的碳在表面偏析形成石墨烯, 其依据是碳作为间隙原子在过渡金属中的溶解度与温度相关, 温度降低时溶解度显著下降. Sutter 等利用此方法在 Ru(0001) 表面外延生长了石墨烯[48], 具体过程是：首先让碳原子在 1150°C 下渗入到 Ru 中, 缓慢冷却到 825°C, 此时原先吸收的大量碳原子就会浮到 Ru 表面, 单层碳原子 “孤岛”(大于 100μm) 逐渐布满整个衬底表面, 最终长成完整的一层石墨烯. 生长过程中, 当第一层石墨烯覆盖金属表面大约 80%时, 第二层石墨烯才开始生长. 一旦表面被完全覆盖, 石墨烯的生长立即停止, 表现出自限制生长模式. 另一种方法是在高真空或氢气氛围下, 通过高温分解吸附于金属表面的含碳化合物 (如一氧化碳、乙烯、乙炔、苯、吡啶等). 由于氮、氢、氧等原子在金属表面的吸附能较低, 易被脱附, 留下具有较高吸附能的碳原子, 碳原子在表面发生重构, 生长出石墨烯. 实验上可以先在室温吸附分子, 然后在某一固定高温 (870~1470K) 进行热解, 实现石墨烯的生长; 也可以将直接含碳化合物通过化学气相法沉积于高温 (870~1320K) 金属衬底上, 生长石墨烯. STM 图像显示可获得接近零缺陷的单层石墨烯, 低能电子衍射 LEED 测量表明石墨烯的尺寸可达几毫米. 目前已经在多种金属表面, 如 Ru(0001)、Ni(111)、Ir(111)、Pt(111)、Rh(111)、Co(111)、Cu(111) 等, 成功地制备

出石墨烯[49].

与其他制备方法相比较, 金属表面外延法是最有可能获得高质量、大面积、易于转移 (通过化学腐蚀去掉金属基底) 的石墨烯制备方法.

金属外延法制备的石墨烯的形貌和性能与金属衬底有关, 其中影响最小的是 Ni(111) 表面, 这是由于 Ni(111) 表面的晶格常数 (2.49 Å) 与石墨的晶格常数 (2.46Å) 最为接近, 两者间的晶格失配只有 1.3%. Dedkov 等[50] 通过对丙烯 C_3H_6 的高温热解, 在 Ni(111) 表面得到了均匀的石墨烯, STM 显示 Ni(111) 表面完全被石墨烯覆盖, LEED 测量表明石墨烯/Ni(111) 体系显示出 p(1×1) 的有序结构 (图 11.17).

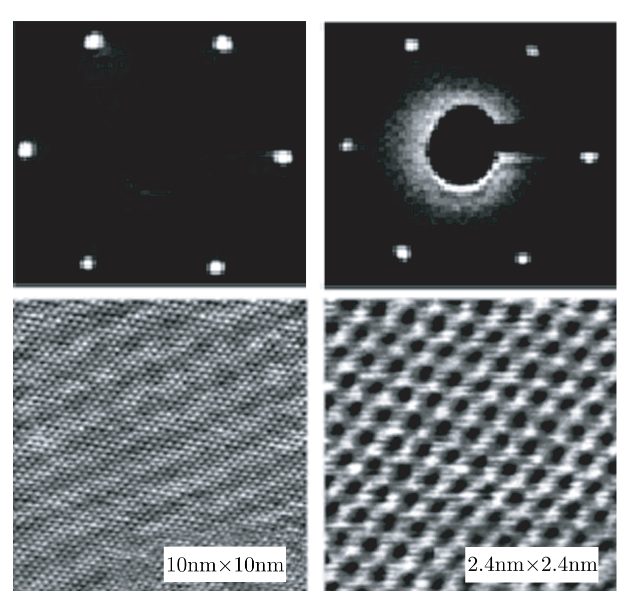


图 11.17 上图：从左到右分别为干净 Ni(111) 表面和石墨烯/Ni(111) 表面的 LEED 图. 下图：+0.05V(左) 和 −0.04V(右) 偏压下得到的石墨烯/Ni(111) 表面的 STM 图像 (恒流模式)[50]

然而更多情况下, 金属表面与石墨烯之间存在明显的晶格失配. 由于石墨烯层内碳原子间相互作用较强, 而石墨烯的碳原子与衬底原子间的相互作用较弱, 不足以使得表面外延的石墨烯的晶格畸变到等同于衬底晶格的大小. 于是石墨烯和衬底晶格的叠加导致了有着大晶格常数的超结构. 以石墨烯/Ru(0001) 为例[51], 图 11.19(a) 中图形呈现六方结构的超晶格, 晶格常数为 30Å, 近似于 12 个石墨烯单胞 (12×0.246nm=2.95nm) 覆盖于 11 个 Ru(0001) 单胞上 (11×0.271nm=2.88nm), 此结果与 LEED 测量结果是一致的, 这种超结构文献上也称为叠栅结构. 图 11.18(b) 是超结构几个台阶处的高度轮廓, 图 11.18(c) 是超结构的 STM 图像. 此外石墨烯层还发生了弯曲, 如图 11.19(b) 所示, 碳原子有大约 1Å的高度调制. 石墨烯的起皱程

度由界面处的化学键强度决定. 图 11.19(c) 是这种结构的具有原子分辨率的 STM 图像, 其结构与典型的石墨原子分辨图是一致的, 碳原子高度的变化引起了图像中灰度的变化. 金属表面外延生长的石墨烯的叠栅结构得到了密度泛函理论计算的验证[52](图 11.19). 类似的石墨烯超结构在别的金属表面 Pt(111),Ir(111) 上也被观察到.

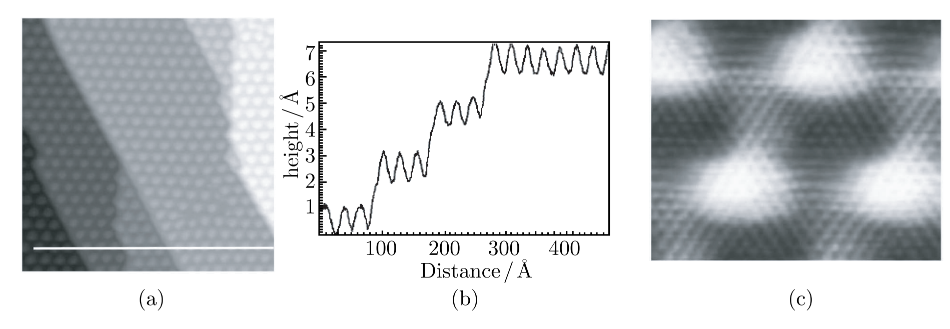


图 11.18　(a) 石墨烯/Ru(0001) 表面的 STM 图像, 表现出叠栅结构, 图像尺寸为 500Å×500Å; (b) 中画出了(a)中直线的高度轮廓; (c) 具有原子分辨率的石墨烯/Ru(0001) 的叠栅结构的 STM 图像, 图像尺寸为 50Å×50Å[51]

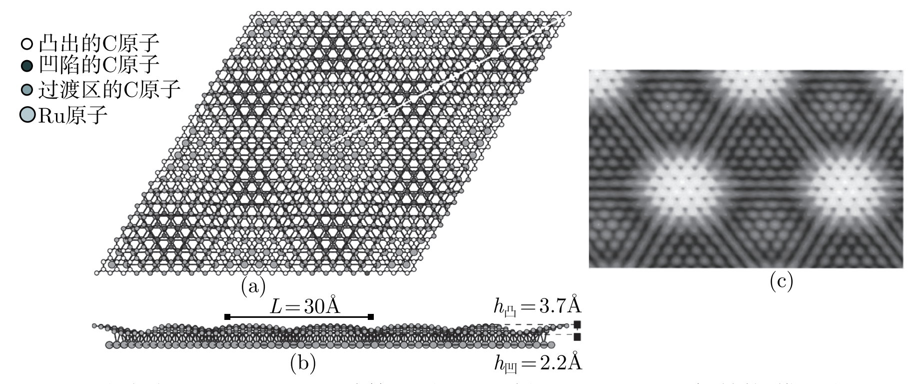


图 11.19　由密度泛函理论(DFT)计算得到的石墨烯/Ru(0001)的叠栅结构,模型为(12×12)石墨烯放置在(11×11)Ru衬底上: (a)叠栅结构的俯视图, 60Å×52Å, 图中只画了一层Ru原子; (b)显示出石墨烯层的弯曲的侧视图,不同高度的碳原子由不同灰度的圆圈表示; (c)DFT模拟得到的STM图像[52]

4. 化学解理法

化学解理法是将氧化石墨通过还原方法制备石墨烯[53]. 与石墨相比, 氧化石墨的表面和边缘拥有大量的羟基、羧基、环氧等基团, 这些基团使石墨氧化物成为亲水性物质, 同时氧化石墨的层间距 (0.7～1.2nm) 也较原始石墨的层间距 (0.34nm) 大. 实验上常将石墨氧化物的悬浮液置于一定功率的超声波中, 超声波的冲击可使

石墨氧化物片片剥落, 生成单层石墨氧化物 (即石墨烯氧化物). 然后通过对石墨烯氧化物的还原生成石墨烯. 化学还原法研究得最多, 许多物质被用来当做还原剂, 如水合肼、氢气、强碱、铝粉等.

化学解理法可有效地将石墨烯氧化物还原成石墨烯, 产量高, 成本低, 是目前应用最为广泛的合成方法, 但得到的石墨烯易产生缺陷.

除上述方法外, 近年来人们不断提出各种制备石墨烯的新方法, 石墨烯进入工业化生产指日可待.

11.7.3　石墨烯独特的电子结构和性质

1. 电子结构[54]

石墨烯的蜂巢结构可以视为元胞中有两个原子的六角晶格, 二维晶格矢量为 $\boldsymbol{a}_1=\left(3/2,\sqrt{3}/2\right)a, \boldsymbol{a}_2=\left(3/2,-\sqrt{3}/2\right)a$, 其中 a 为碳碳键长. 它的布里渊区是二维的六角倒格子, K 和 K' 称为狄拉克点 [图 11.20(a)]. 与直接带隙的半导体中布里渊区的 Γ 点类似, 狄拉克点在石墨烯的电子输运性质上有很重要的作用. 石墨烯具有独特的能带结构 [图 11.20(b)], 在狄拉克点附近其能量色散关系不是常规半导体中的抛物线关系, 而是线性关系 $E(k)=\pm v_{\mathrm{F}}\hbar k$, 其中 v_{F} 是费米速率, k 为相对于 K 或 K' 的动量. 价带和导带在狄拉克点接触, 能隙为零. 线性色散关系决定了电子具有接近零的有效质量, 运动速度约为光速的 1/300, 远远超过一般导体中电子的运动速度, 使得石墨烯中的电子性质和相对论性中微子非常相似. 通过角分辨光电子谱, 实验上直接测得了石墨烯狄拉克点附近的线性能谱.

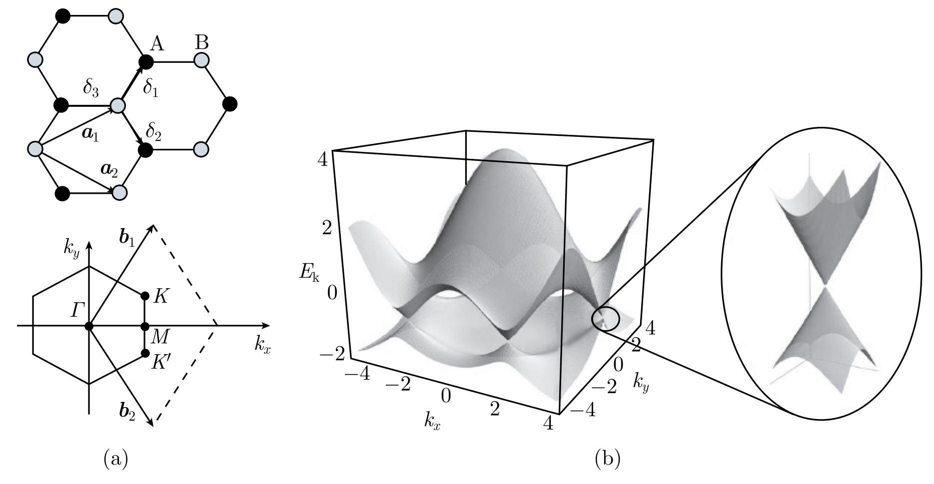


图 11.20　(a) 石墨烯的蜂巢结构 (上) 和布里渊区 (下), $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 为晶格矢量, $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$ 为倒易矢, K 和 K' 为狄拉克点, δ 为最近邻原子间距; (b) 狄拉克点附近石墨烯的能量色散关系[54]

通常二维半导体是非手性的. 石墨烯中两个等价但独立的子晶格 A 和 B(相应于单位晶胞中的两个原子) 引起了手性. 石墨烯能量色散关系的两个线性分支 (在狄拉克点处交叉) 彼此是独立的, 表明存在一个类似于电子自旋的赝自旋量子数 (但完全独立于真实自旋). 于是, 石墨烯载流子除了有自旋和轨道指数外, 还有赝自旋指数.

通过层间碳原子弱耦合形成的双层石墨烯是介于单层石墨烯和大块石墨的中间态. 紧束缚理论得出, 门电压为 0 时, 双层石墨烯在小动量处是无带隙的、有抛物线型色散关系的半导体, 电子的有效质量 $m \approx (0.03 \sim 0.05)\, m_e$, 比二维半导体中的小. 由于 A/B 子晶格对称性, 双层石墨烯仍是手性的, 保留了赝自旋量子数.

由于上述的能量色散关系, 石墨烯的基本电子性质与二维半导体电子气系统甚至双层石墨烯有明显差别. 首先来看相互作用参数 r_s(又称为 Wigner-Seitz 半径、耦合常数、有效精细结构常数). 二维半导体电子气和双层石墨烯中 r_s 随着电子密度的降低而以 $n^{-1/2}$ 形式增加. 与之不同的是, 单层石墨烯的 r_s 与载流子密度无关, 且数值 $(0 \leqslant r_s \leqslant 2.2)$ 比二维电子气 (二维 GaAs 中的电子和空穴的 r_s 分别约 13 和 50) 的小不少, 表明石墨烯中的电子的相互作用明显比二维电子气中的弱. 再看电子气的屏蔽性质, 定义一个无量纲的量 $q_s = \boldsymbol{q}_{\mathrm{TF}}/k_{\mathrm{F}}$, 其中 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{TF}}$ 是 Thomas-Fermi 屏蔽波矢, 二维半导体电子气和双层石墨烯中, $\boldsymbol{q}_{\mathrm{TF}}$ 与载流子密度 n 无关, 相应地有 $q_s \sim n^{-1/2}$, 即载流子密度降低时有效屏蔽反而更强, 载流子密度很高时, 系统表现得就像非屏蔽的系统; 单层石墨烯中, 由于线性能量色散关系, $\boldsymbol{q}_{\mathrm{TF}}$ 随 n 的增加而增加 $(q_{\mathrm{TF}} \sim k_{\mathrm{F}} \sim n^{1/2})$, 因此有 $q_s \sim n^0$, 即 q_s 是常数, 与电子密度无关, 这是源于狄拉克色散关系的一个独特现象. 而三维金属中, 屏蔽效应单调地随电子密度的增加而增加.

2. 输运性质[55]

石墨烯是迄今发现的最完美的二维电子材料, 由于系统仅有一个原子层厚, 载流子被限制在这个严格的二维层中, 其载流子输运性质与二维半导体有明显区别. 石墨烯独特的输运性质源于其零能隙、无质量、手性的狄拉克锥.

实验上观察到石墨烯具有惊人的高电子迁移率, 其数值超过 $15000\mathrm{cm}^2\mathrm{V}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$, 比 Si 的迁移率高两个数量级, 并且这种高迁移率在 10~100K 区间与温度几乎无关. 据此有人预言将来石墨烯有可能取代 Si. 石墨烯中之所以具有如此高的迁移率, 是由于石墨烯中的狄拉克电子存在所谓的 Klein 隧穿. 根据量子力学原理, 电子有一定概率 (但不是 100%) 穿越比它能量高的势垒. 而 Klein 隧穿则表示, 一个相对论性的电子能进行完美的 (100%的概率) 量子隧穿, 不受势垒高度和宽度的影响. 石墨烯就是历史上第一次从实验上验证 Klein 隧穿的体系. 对石墨烯来说, 垂直入射的入射电子态和反射电子态具有相反的手性, 导致反射概率消失 (背散射缺失), 形

成 Klein 隧穿. 石墨烯 p-n 结的电导率为 $G_{\text{p-n}} = 4We^2 \left(F/\hbar v_F\right)^{1/2} / (2\pi h)$, 其中 W 为界面的宽度, F 为在 p-n 结界面区域的电场强度. 因此, p-n 结的出现对石墨烯整个电阻率只有一个较小的贡献, 即石墨烯 p-n 结本质上是透明的, 它可以像光学透镜调节几何光路一样调节石墨烯中电子波的路径.

石墨烯中由于带隙为零, 当门电压跨过电荷中性点时, 石墨烯系统的载流子就从电子型转变为空穴型. 实验发现, 在石墨烯的电荷中性点, 虽然载流子密度为零, 系统的电导率并非为零, 而是有一个最小值 (图 11.21). 理论上人们预测在 0K 下, 本征石墨烯中存在电导率极限值为 $4e^2/(\pi h)$. 但实验测量值要大很多, 且与样品有很大关系 (数值分布在 $4e^2/h \sim 20e^2/h$ 区间内). 实验还发现, 在电荷中性点附近的一个有限区域内, 石墨烯的电导率都保持不变(最小电导率平台), 这就是所谓的 "最小电导率之谜" 或 "π缺失之谜".

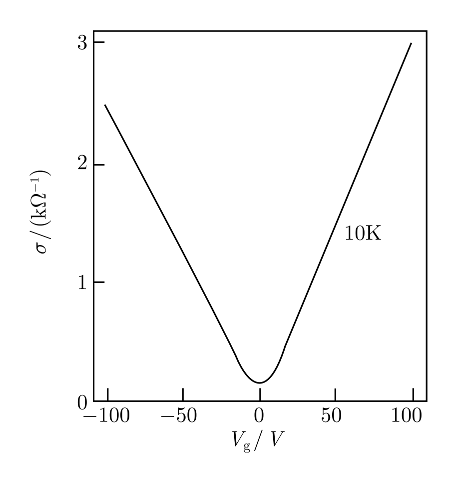


图 11.21 石墨烯的电导率与门电压 (或载流子) 的关系图[56]

最小电导率的根源在于电荷密度的涨落. 在电荷中性点附近, 石墨烯的载流子浓度很低, 屏蔽效应很差, 来自衬底的杂质对石墨烯的载流子产生库仑散射, 使石墨烯系统产生很强的电子–空穴坑(electron and hole puddles) 涨落和电荷密度涨落. 在电荷中性点附近, 这些涨落产生的有效载流子浓度 n^* 超过门电压产生的载流子浓度, 因此低载流子浓度下, 电荷密度的涨落支配了真实石墨烯样品的输运性质. 不同石墨烯样品衬底的杂质浓度不一样, 相应的电荷密度涨落和有效载流子浓度也会发生变化, 因此实验上观测到的最小电阻率与样品相关. 在高载流子浓度下, 衬底杂质库仑势被很好地屏蔽, 门电压生成的载流子浓度远大于库仑杂质生成的浓度涨落, 电导率与载流子浓度成线性关系, 与实验结果符合. 从低温高载流子浓度的输运性质来看, 石墨烯是一个相当低迁移率的二维半导体系统.

3. 量子霍尔效应

石墨烯的另一个特性是能够在较高温度下观察到量子霍尔效应, 表现出异常的整数和分数量子霍尔行为. 这个行为被科学家以 “电子在石墨烯里遵守相对论量子力学, 没有静质量” 来进行解释.

我们在这里先介绍经典的霍尔电导现象, 再介绍整数和分数量子霍尔效应. 设电流 j 沿 x 方向通过矩形截面 (yz) 的长导体, 同时在 z 方向加一均匀磁场 B, 在 y 方向就可测得横向的由洛仑兹力引起的霍尔电势差 V_{H}. 从 j 和 V_{H} 之比就可以得到霍尔电阻 $R_{\mathrm{H}}=V_{\mathrm{H}}/j$.

经典电磁学得出：R_{H} 与磁场 B 成正比. 但德国物理学者冯克立钦 (von Klitzing)1980 年在场效应晶体管的二维电子系统中在低温、强磁场下发现：R_{H} 和 B 并不是单纯的正比关系, 而是当 R_{H} 上升至一定磁场值时会出现平台[57]. 然后随着 B 的增大 R_{H} 上升至下一个平台, 仿佛二维电子系统在那些特定的磁场有特别的稳定性. 在 R_{H} 处于平台的同时, 平行于 x 方向的纵向电势差 V 却降落为零, 这时的二维电子系统进入了某种超流状态, 使电流 j 不需要由电势差 V 来推动. 冯克立钦因此在 1985 年获得诺贝尔物理学奖.

1982 年美国普林斯顿大学的崔琦 (Daniel C. Tsui)、哥伦比亚大学的史特莫 (Horst L. Stormer) 更进一步在更高磁场和更低温度下, 发现分数量子霍尔效应[58]. 一年后斯坦福大学的劳夫林 (Robert B. Laughlin) 提出一个新的理论[59], 认为二维电子系统在强磁场下由于电子之间的库仑相互作用, 可以形成一种不可压缩的量子液体, 展现出分数电荷. 图 11.22 是低温下测得的横向霍尔电阻 R_{H} 随磁场 B 的变化 (单调上升) 和纵向电阻 R 随磁场 B 的变化 (下降、上升剧烈) 两套曲线. 仔细分析实验数据后得出, 两侧有短线标示的平台处的 R_{H} 的值是 $h/(e^2\nu)$(h：普朗克常量, e: 电子电荷, ν：可以是整数 1, 2, 3, $\cdots$ (磁场为 3∼10T), 或是 1/3, 2/5 等分数 (磁场为 24∼30T), 这些 ν 由图中的向下的长箭头上方的数字表示, 平台足够宽处的长箭头指出：这些下降的纵向 (即 x 方向) 电阻 R 已下降到零. 重要的是, 平台 (测量精度达到 10^{-8}) 的单位值 $h/e^2=255812.806\Omega$ 已被国际标准化组织定为电阻的标准. 进一步的分析指出：二维条件下, 根据电磁学, 电荷密度 = 单位面积电子数 $n_e e$, 磁场强度 $B=n_\phi\phi$(单位面积的磁通量子线数 × 磁通量子, 而磁通量子 $\phi=h/e$). 于是电荷密度/磁场强度 $=(n_e/n)/\left(h/e^2\right)$. 因此 ν 是单位面积电子数 n_e 和穿过单位面积的磁通量子线数目 n 的比值. 当 ν 是整数时, 我们称它为整数量子霍尔效应; 当 ν 是分数时, 我们称它为分数量子霍尔效应, 如 $\nu=1/3$ 表示三根磁通量子线 “分摊” 到一个电子 (图 11.23). ν=3 时每个磁通量子线能 “分摊” 到三个电子. 劳夫林、史特莫和崔琦三人因此在 1998 年获得诺贝尔物理学奖. 得奖理由是：“他们发现了一种新形态的量子流体, 其中有带分数电荷的激发态”.

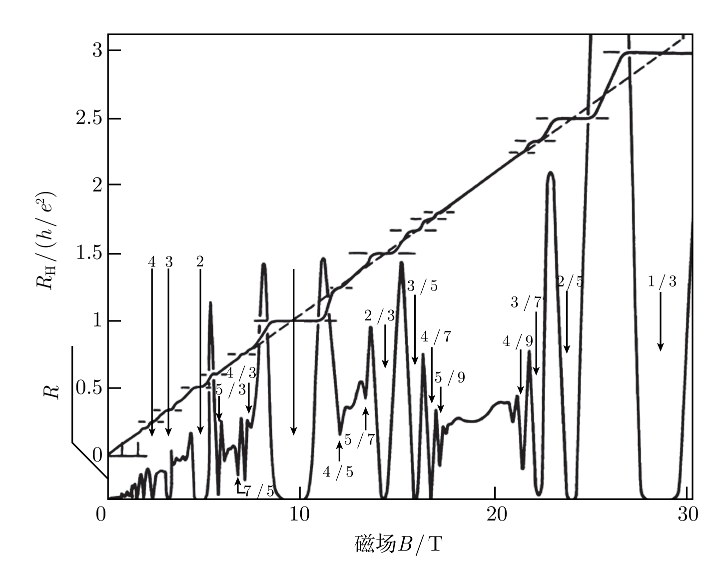


图 11.22 横向霍尔电阻 R_H 和纵向电阻 R 随磁场 B 的变化

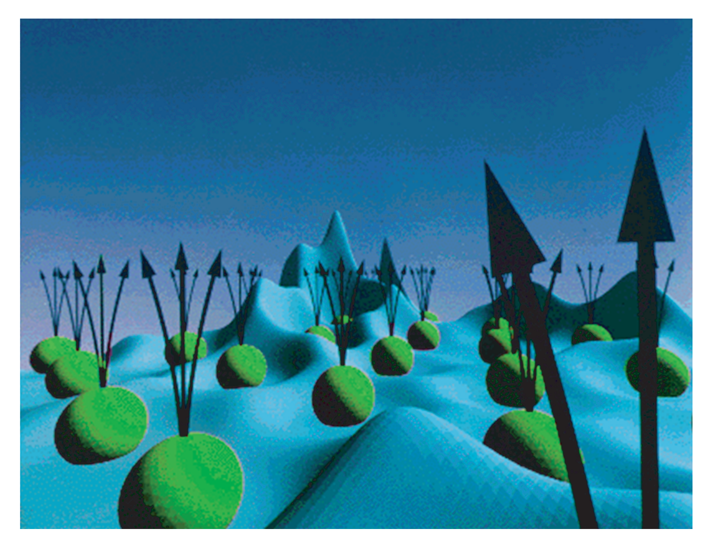


图 11.23 分数 $\nu = 1/3$ 量子霍尔态. 球是被冻结在表面的电子, 山丘样起伏面是体电荷密度, 黑色箭头代表磁通线

Laughlin 计算了 $\nu = 1/3, 1/5$ 时的波函数的能量, 发现它们比对应密度下电荷密度波 (CDW) 的能量要低. 这一状态被称为分数量子霍尔态, 或 Laughlin 态, ν 偏离 1/3, 1/5 等分数时, 对应于准粒子激发, 激发谱具有能隙, 因此 Laughlin 态是一个不可压缩的量子液体状态.

磁场中电子做回旋运动的轨道量子化, 其能量也由连续谱变成分立谱, 称为朗道能级. 朗道能级在量子霍尔效应的研究中有重要作用. 对标准的抛物线二维半导体电子气, 朗道能级 $E_n = (n+1/2)(eB\hbar/mc)$, n 为整数, m 为电子有效质量. 由于石墨烯中低能狄拉克费米子是无质量的, 上面的公式对石墨烯不适用, 因为必须解磁场下的二维狄拉克方程, 得到 $E_n = \pm v_{\mathrm{F}}\sqrt{2e\hbar B\,|n|}$. 可以看到石墨烯中的朗道能级与 n 不是线性变化关系, 而是随 $\sqrt{|n|}$ 增加而增加[55]. 与抛物线的二维电子气最大的不同在于, 石墨烯中存在真正的零朗道能级 (图 11.24).

类似地, 石墨烯的霍尔电导率也显示出反常现象 (图 11.24). 对二维半导体电子气, 霍尔电导率 $\sigma_{xy} = n\left(ge^2/h\right)$, 其中 g 为系统简并度. 石墨烯中电导率变成半奇整数量化, 有 $\sigma_{xy} = \pm(n+1/2)\left(ge^2/h\right)$, 其中 $+(-)$ 号分别对应于电子 (空穴) 态. 石墨烯中额外的 1/2 来源于石墨烯中载流子的手性特征. 可以这样理解这一项的来源: 石墨烯电子具有自旋 1/2, 并且它的磁因子精确等于 2, 因此其塞曼 (Zeeman) 劈裂等于轨道劈裂. 石墨烯中, 赝自旋起着通常自旋的作用, 代替塞曼劈裂的就有赝自旋劈裂, 但同样有赝自旋劈裂精确地等于轨道劈裂. 因此第 n 级朗道能级可认为是由第 n 个赝自旋向上态和第 $n-1$ 个赝自旋向下态简并组成. 相应地, $E=0$ 的态由导带中最低的朗道能级态和价带中最高的朗道能级态组成, 两者贡献相当. 因此石墨烯的零能朗道能级由电子和空穴平等分享[55].

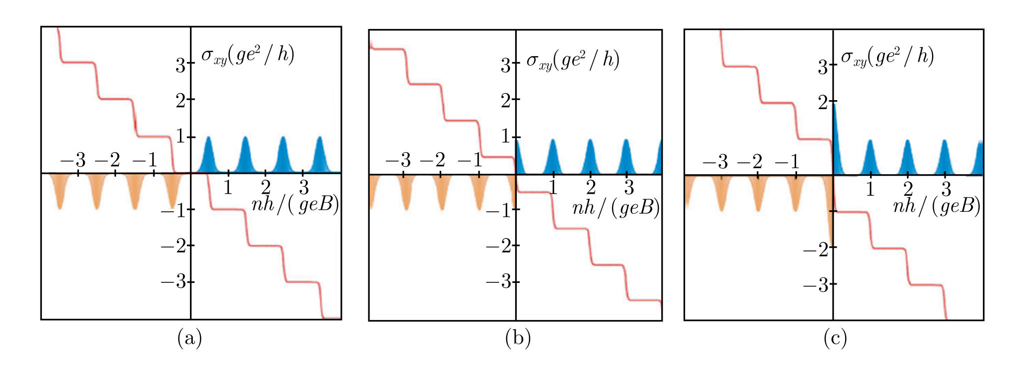


图 11.24　二维半导体 (a), 单层石墨烯 (b), 双层石墨烯 (c) 系统中的量子霍尔效应[55]

对量化霍尔电导率 σ_{xy} 的实验观察与朗道能级间距 $\Delta_n = E_{n+1} - E_n$ 的大小有关, 必须满足 $\Delta_n \gg k_{\mathrm{B}}T$ 条件. 在传统二维电子气材料中, 需要极低温度才能观测到量子霍尔效应. 而石墨烯的朗道能级与电子质量无关, 在低能时 Δ_n 可能相当大. 因此石墨烯中可观察到朗道能级量化的温度高于常规抛物线型二维电子气. 事实上, 石墨烯是已知材料中唯一一个可在环境温度下观察到霍尔效应的材料.

科学家在石墨烯中还观察到了分数量子霍尔效应. 将石墨烯样品悬空搭在两个电极之间, Du 等创建了两终端霍尔效应测试器件, 由于电子裸露在样品表面, 最大

限度地排除了无序因素的干扰, 得以在 20K 的相对高温下实现 $\nu = 1/3$ 的量子霍尔效应观察[60]. 系统中电荷的最小单位被破碎成电子电荷的 1/3 的原因在于电子 – 电子的相互作用所引发的强关联.

霍尔电导的量化条件对石墨烯的层数极为敏感. 双层石墨烯中虽然低能费米子激发是有质量的, 能带是抛物线的, 然而双层石墨烯的带结构是无能隙的, 其费米子与单层石墨烯中一样也是手性的, 但是其 Berry 相位等于 2π 而不是 π, 因此能级顺序与常规二维电子气和单层石墨烯都不相同. 这里, Berry 相位是绝热过程中波函数存在的一个不可积的相位因子 (与路径有关), 它是几何性的, 不同于通常的动力学相位. 与单层石墨烯相同之处是, 双层石墨烯中也存在零朗道能级, 由于与准粒子的手性本质相关联的 Berry 相位是 2π, 导致零朗道能级处的霍尔电导率是单层石墨烯中的两倍 [图 11.24(c)]. 双层石墨烯中的霍尔效应也已经为实验所证实.

4. *石墨烯材料的应用*

石墨烯目前是世上最薄也是最坚硬的材料, 具有许多不凡的性质. 它的硬度比钢强 100 倍, 延展性高达 20%. 其常温电子迁移率超过 15000cm^2/(V·s), 比碳纳米管或硅晶体高. 电阻率约 $10^{-6}\Omega$·cm, 比铜或银更低, 是目前电阻率最小的材料. 导热系数达 5300W/(m·K), 高于碳纳米管和金刚石. 半导体材料如硅的加工极限一般认为是 10nm 线宽. 而石墨烯即使被切成 1nm 宽的元件, 仍具有良好稳定性. 因此它可以用来发展出更薄、尺寸更小、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管. 2006 年 3 月, 佐治亚理工学院研究员宣布, 他们成功地制造了石墨烯平面场效应晶体管, 并研究出以石墨烯为基材的电路.

石墨烯只吸收 2.3%的光, 可以用来制作光子传感器, 用于检测光纤中携带的信息. IBM 的一个研究小组披露他们已成功研制出首个石墨烯光电探测器. 基于石墨烯的太阳能电池和液晶显示屏也引起了人们的研究兴趣. 石墨烯中电荷的分数化还使其可能成为制造量子计算机所需要的合适材料.

11.8 拓扑绝缘体的制备、结构和性质

拓扑绝缘体是一种近十几年来新发现的新型固体, 它包括上一节介绍的石墨烯 (一种二维的拓扑绝缘体). “拓扑” 原来是指一门数学分支学科. 通俗地说, 拓扑学的对象是允许连续变形 (不含剪开和粘合) 的几何图形, 在它看来正方体与球是等价的, 因为正方体经过某些拉伸、压缩可以变形为球. 然而轮胎和球就不是等价的, 因为球不能连续变形成轮胎那样 “有洞” 的图形. 拓扑绝缘体又称为量子自旋霍尔态, 它与其他已知的态包括量子霍尔态有拓扑学上的区别. 通过理论计算和实验观

察已在 HgTe 二维量子阱、Bi_xSb_{1-x} 合金以及 Bi_2Se_3、Bi_2Te_3 等块材和薄膜中证实了量子自旋霍尔态的存在. 总的来说, 拓扑绝缘体 (量子自旋霍尔态) 指一大类主体性质是绝缘体, 但边界 (表面、边缘) 存在受到拓扑保护的、导电的特殊量子态的固体. 拓扑绝缘体具有很多新奇的量子性质, 例如拓扑磁电效应、镜像磁单极现象、马约拉 (Majorana) 量子态等, 这些性质和现象使拓扑绝缘体在自旋电子学和量子计算中有巨大的应用前景.

11.8.1　量子霍尔效应与量子自旋霍尔效应[61−63]

量子霍尔效应发生在强磁场下的二维半导体电子气中. 低温和强磁场下, 电子仅仅在半导体的边界运动, 反向的载流子束流在空间上被分成位于样品顶端和底端边界的不同的通道中, 图 11.25(a)中象征性地以 2=1(向前运动)+1(向后运动) 表示这种独特的空间分离. 当边缘态电子遇到杂质时, 会绕过杂质继续沿原方向前进, 而不会被背散射返回, 因此这种电子输运是无耗散的, 对半导体工业有极大的应用价值, 缺点是它的实现需要强磁场环境.

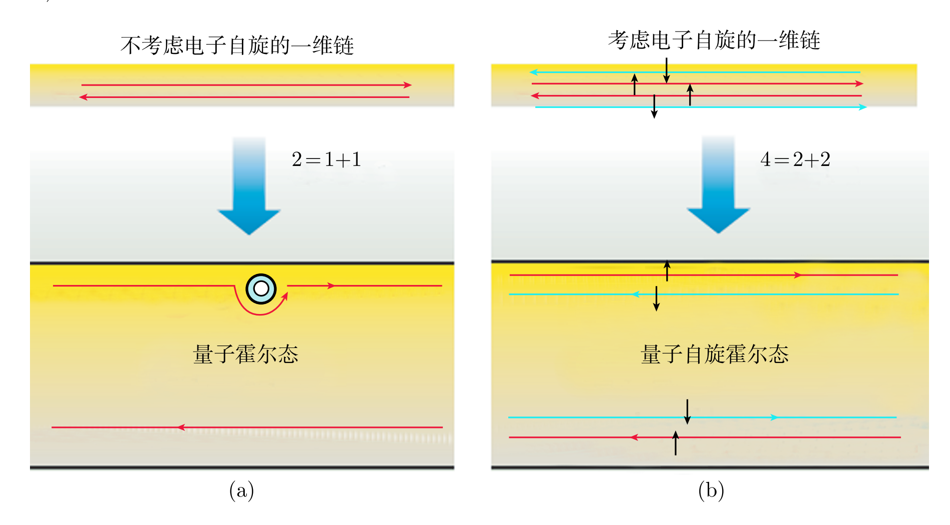


图 11.25　量子霍尔效应 (a) 和量子自旋霍尔效应 (b) 中电子的空间分离[62]

理论预言即使在没有外加磁场的情况下, 某些具有合适成分和结构的材料 (强自旋轨道耦合) 中也存在边缘通道输运电流. 考虑电子的自旋自由度, 自旋向上/向下的电子可分别向前和向后运动, 因此共有四条运动通道. 在时间反演不变的方式下, 图 11.25(b) 中象征性地以 4=2+2 表示了强自旋轨道耦合材料中电子通道的空间分离, 即顶端边界有自旋向上的向前运动和自旋向下的向后运动两条通道, 底端有另两条通道. 与量子霍尔效应 (在每一个边界通道, 电流只沿一个方向移动, 表现出量子化的电导率) 不一样, 这里边界态上的自旋和轨道耦合在一起, 有着相反自

旋的载流子在一个给定边界上是沿反方向移动的 [图 11.25(b)], 称为量子自旋霍尔效应. 此时若有(非磁性)杂质, 则在时间反演对称下, 顺时针和逆时针的背散射电子波发生干涉相消, 因此背散射也是被禁止的.

上述物理图像仅适用于单粒子对的量子自旋霍尔态. 如果系统中有两个向前运动和两个向后运动的粒子, 电子就可以从一个向前运动的通道散射到一个向后运动的通道, 而不需要翻转自旋, 即背散射可以发生, 电子的输运是有耗散的. 因此要有稳定的量子自旋霍尔态, 边界态必须包括奇数个向前运动的粒子和奇数个向后运动的粒子. 这种奇-偶效应可用所谓的 Z_2 拓扑量子数表征, 是量子自旋霍尔态的核心, 也是为什么量子自旋霍尔绝缘体又被称为拓扑绝缘体的原因.

11.8.2　拓扑绝缘体的能带结构[61,62]

传统上固体材料按照其能带结构和导电性质可分为导体和绝缘体, 其中导体材料的费米面在导带的中间, 费米面以下的能带被电子填满, 费米面以上的能带中没有电子, 在外场作用下它们很容易导电; 常规绝缘体的费米面位于能隙之中, 导带被电子填满, 价带中没有电子 (这里把半导体和绝缘体统一为一类, 半导体能隙小、绝缘体能隙大), 在低温下它们不导电. 拓扑绝缘体的体能带结构是典型的绝缘体, 费米能级位于导带和价带之间, 而边界 (三维下的表面、二维下的边缘线) 存在着连接价带顶和导带底的、无能隙的电子态 [图 11.26(a)], 因此材料体内是不导电的, 边界是导电的.

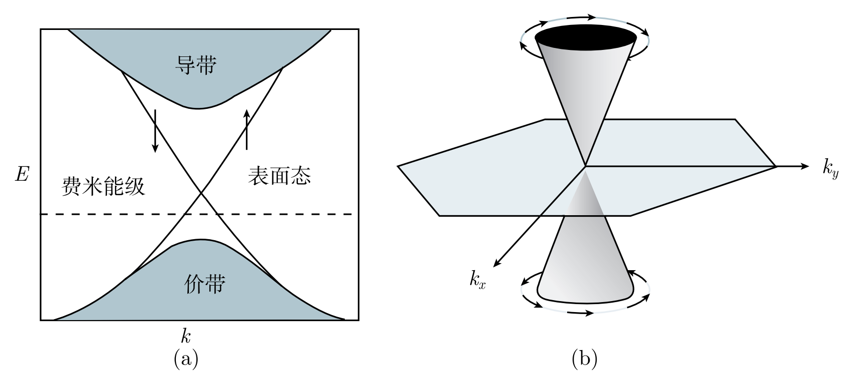


图 11.26　(a) 拓扑绝缘体能带结构示意图, 图中箭头表示电子自旋取向; (b) 拓扑绝缘体表面态能带结构示意图,k_x 和 k_y 分别是 x 和 y 方向的波矢

与石墨烯的能带结构类似, 拓扑绝缘体的表面能带也是具有线性色散关系的狄拉克锥形结构, 然而除了狄拉克点是自旋简并的, 动量空间中其他各点都是自旋极化的, 狄拉克点是 Γ 点上下的电子自旋和动量具有相反的手性 [图 11.26(b)].

拓扑绝缘体的表面态与由表面悬键或表面重构引起的表面态有本质差别. 前者

是由体能带的拓扑性质决定的, 体系在狄拉克简并点受到时间反演对称的保护, 只要散射项不破坏时间反演, 作为表面态出现的无质量的狄拉克粒子就能保留下来. 因此拓扑绝缘体表面态的存在是非常稳定的, 不受表面几何结构的影响. 而后者是由于表面原子结构变化 (与块材内部相比) 引起的, 易于受表面形貌、杂质、缺陷等的影响.

11.8.3 二维拓扑绝缘体[61−64]

二维拓扑绝缘体又称为二维量子自旋霍尔态, 它具有一维拓扑边缘态, 其模型体系是石墨烯, 然而石墨烯由原子序数小的碳原子构成, 自旋轨道作用 (只有 0.001meV) 太弱, 实验上很难进行验证. 要获得强的自旋轨道耦合效应, 材料必须是由周期表底部的重元素组成. 2006 年 Bernevig 等[64] 提出一种合成拓扑绝缘体材料的一般机理, 他们预测由半导体材料 HgTe 和 CdTe 形成的量子阱 [图 11.27(a)] 是一种二维拓扑绝缘体. 常规的半导体材料如 CdTe, 其导带底通常是由 s 轨道贡献的, 而价带顶则源于 p 轨道的贡献. 而 HgTe 是一种特殊的半导体材料, 它具有强烈的自旋轨道耦合, 引起了 s-p 轨道间的能带反转 [图 11.27(b)]. CdTe 有与 HgTe 接近的晶格常数, 但自旋轨道耦合弱很多. 可以通过将 HgTe 置于 CdTe 层间形成量子阱结构. 改变中间层 HgTe 的厚度 d, 从而改变整个量子阱的自旋轨道耦合强度, 以达到调节量子阱电子结构的目的. 当量子阱较宽 ($d > d_c, d_c$ 为临界厚度) 时, HgTe 起主要作用, 体系能带结构是反转的, 而当量子阱较窄 ($d < d_c$) 时, CdTe 将起主要作用, 体系有正常的能带顺序. 理论预测的 d_c 为 6.3nm. 量子阱宽度的增加引起的能带反转标志着发生了常规绝缘体到拓扑绝缘体的量子相变, 在 d_c 处体系拓扑不变量发生了改变, $d < d_c$ 时没有边缘态, $d > d_c$ 的能带反转区有一对边缘态. InAs/GaSb 结构中也可发生类似的能带反转.

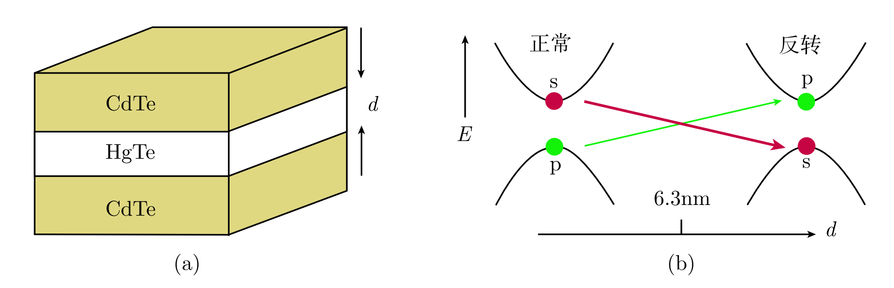


图 11.27 (a) 量子阱结构示意图; (b) 随 HgTe 层厚的变化体系能带结构发生反转[61]

HgTe/CdTe 量子阱可用分子束外延方法获得, 通常采用 (001) 取向的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 材料为衬底, 以 Cd、CdTe、Te、Hg 和 CdI_2 为源, 首先在衬底上生长一薄的 CdTe 缓冲层, 生长温度约 315°C, 然后将温度降低到 180°C , 通过控制各个源的流量进行量子阱的生长. 最后用电子束和光学刻蚀方法制备各种尺寸的矩

形量子阱. 所有样品都有一个 110nm 厚的 Si_3N_4/SiO_2 栅极绝缘体和一个 5/30nm Ti/Au 栅电极. 门电压为零时, 样品是 n 型的, 载流子密度在 $(1.3\sim3.5)\times10^{11}cm^{-2}$ 间, 迁移率最大为 $1.5\times10^5 cm^2V^{-1}s^{-1}$. Si_3N_4/SiO_2 栅极绝缘体可允许大的门电压, 从而将样品由 n 型调整到 p 型.

2007 年德国科学家 König等首次从实验上验证了 HgTe/CdTe 量子阱的的二维量子自旋霍尔效应[65]. 图 11.28 是在无外加磁场、温度为30mK下测得的 HgTe/CdTe 量子阱的电阻随门电压的变化. 左图中的样品是一个窄量子阱 ($d = 5.5\text{nm} < d_c$), 它有着正常能带结构, 样品表现出常规的绝缘体行为, 即电阻很大. 右图中的样品 ($d = 7.3\text{nm} > d_c$) 是宽量子阱, 有着反转的能带结构. 零门电压附近的电导接近于二维量子自旋霍尔绝缘体边缘通道输运的期望值 $2e^2/h$(每个边缘通道贡献一个量子霍尔电导 e^2/h). 另一方面左图中宽度不一样的样品 (0.5~1μm) 几乎有相同的电阻 (电导), 表明只有边缘导电. 实验还发现这些样品中的量子霍尔电导可由一个小的外加磁场(打破时间反演对称) 加以破坏. 以上结果证明了量子自旋霍尔绝缘体边缘态的存在.

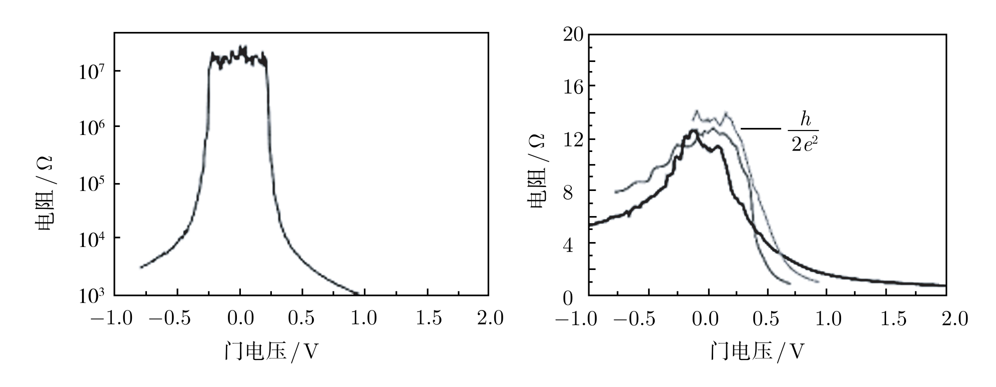


图 11.28　HgTe/CdTe 量子阱的电阻随门电压的变化[62]

11.8.4　三维拓扑绝缘体[61−69]

三维拓扑绝缘体虽然晶体结构上是三维的, 然而它们具有二维的拓扑表面态. 第一代三维拓扑绝缘体材料是 Bi_xSb_{1-x}合金[66]. Bi_xSb_{1-x}合金的表面结构比较复杂, 体能隙又较小, 只能在低温下观察到量子自旋霍尔效应. 第二代三维拓扑绝缘体材料有 Bi_2Se_3、Bi_2Te_3、Sb_2Te_3 等, 它们具有稳定的化学配比, 结构简单, 易于合成. 另一方面它们体能隙较大, Bi_2Se_3中达到 0.3eV. 实验已证实高质量的 Bi_2Se_3 可在室温下表现出其量子自旋霍尔效应. 下面我们着重描述第二代拓扑绝缘体 (以 Bi_2Se_3 为例)的结构和性质.

1. Bi_2Se_3 晶体结构

Bi_2Se_3 是一种层状材料, 具有菱面体晶胞, 空间群是 D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$). 图 11.29 是 Bi_2Se_3 的晶体结构图, 结构单元是由两个 Bi 原子层和三个 Se 原子层 [按 Se(1)-Bi-Se(2)-Bi-Se(1) 的次序] 组成的五原子层 (quintuple layer,QL), 一个 QL 的厚度为 0.95nm(Bi_2Se_3 薄膜的厚度单位). 每三个 QL 组成一个大的周期结构 (c=2.865nm). 各个原子层沿 c 轴的堆垛次序是 ABCAB CABCA BCABC, 这里的 A、B、C 是不同的密堆的对称位置. 每个 QL 内部, 原子层间的相互作用是强的共价键. 而 QL、QL 之间的相互作用是弱的范德瓦尔斯键. Bi_2Te_3、Sb_2Te_3 也具有类似的晶体结构.

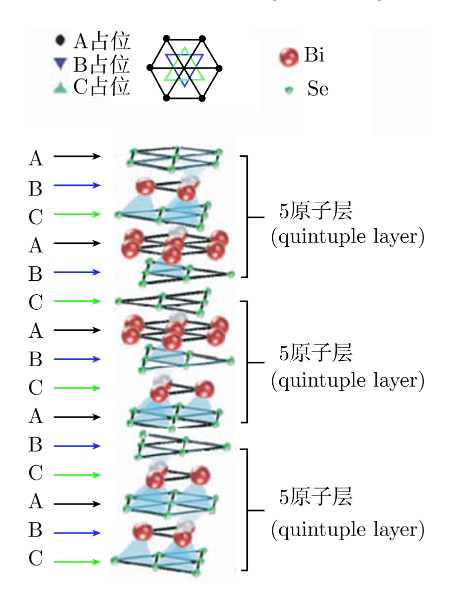


图 11.29　拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的晶体结构示意图[69]

2. Bi_2Se_3 单晶薄膜的生长

Bi_2Se_3 单晶可以通过长时间在 Bi 和 Se 蒸气中保温的方法来制备. 这种方法的缺点是单晶中的 Se 空位太多, 容易引起体电流, 不能达到体相绝缘的要求, 需要采取多种措施加以改进. 为了改进 Se 空位太多的缺点, 一些研究组生长了一些三元合金单晶, 如美国学者生长的 $Bi_xSb_{2-x}Se_3$ 晶体使电导率大大降低, 日本学者以 Te-Bi-Se-Bi-Te 替代 Se-Bi-Se-Bi-Se 生长的 Bi_2Te_2Se 晶体, 使电阻率高达 1Ωcm, 但是恒温单晶的质量还是较差.

拓扑绝缘体电子结构的研究常用角分辨光电子能谱 (ARPES) 在单晶上进行, 然而输运性质的测量以及以后的应用, 还是更希望在薄膜上进行. 薄膜形态拓扑绝缘体的一个突出优点是, 其电子和自旋结构受厚度、表面、界面等因素影响很大, 因

此可以方便地通过控制这些参数来裁剪拓扑绝缘体的电子和自旋结构, 对拓扑绝缘体的研究和应用都有很重要的意义.

文献上有许多关于制备 Bi_2Se_3薄膜的方法, 例如电镀法、化学水浴法、热蒸发法、反应蒸发法、化学气相沉积等. 这些方法一般是以热电应用为目的, 制备出的多为多晶薄膜, 远达不到拓扑绝缘体研究所需的高质量单晶薄膜的要求.

最近的研究表明分子束外延方法可制备完整的单晶薄膜. 值得注意的是, 衬底表面的处理非常重要, 以 Si(111) 衬底为例, 直接生长在 Si(111)-7×7 表面上的 Bi_2Se_3 薄膜的 STM 图像显示出表面有许多晶界以及一些零散的小岛 [图 11.30(a)], LEED 图像背底信号强、斑点模糊[图 11.30(c)]. 为了提高薄膜晶体质量, 可以在 Si(111) 薄膜上首先沉积 1ML 的 Bi 原子, 并放在 750K 下退火, 形成所谓的 β-$\sqrt{3}$-Bi 表面[67]. 此时位于 Bi 下方的 Si 表面原子排列恢复到 1×1 结构, 即原来 Si(111) 的表面重构被去除了. 室温下将 Bi 和 Se 以 2:3 的覆盖率比例沉积到 β-$\sqrt{3}$-Bi 表面上, 在 390K 下退火 5 分钟, 得到的 Bi_2Se_3 薄膜的 STM 图像表明薄膜表面的平整度达到原子级水平, 无散乱的小晶粒[图 11.30(b)], 其 LEED 图像显示出尖锐的斑点 [图 11.30(d)], 因此经 Bi 处理后的 Si(111)衬底上的薄膜质量较好. 其晶格常数为 0.413nm, 与 Bi_2Se_3 块材的晶格常数一致.

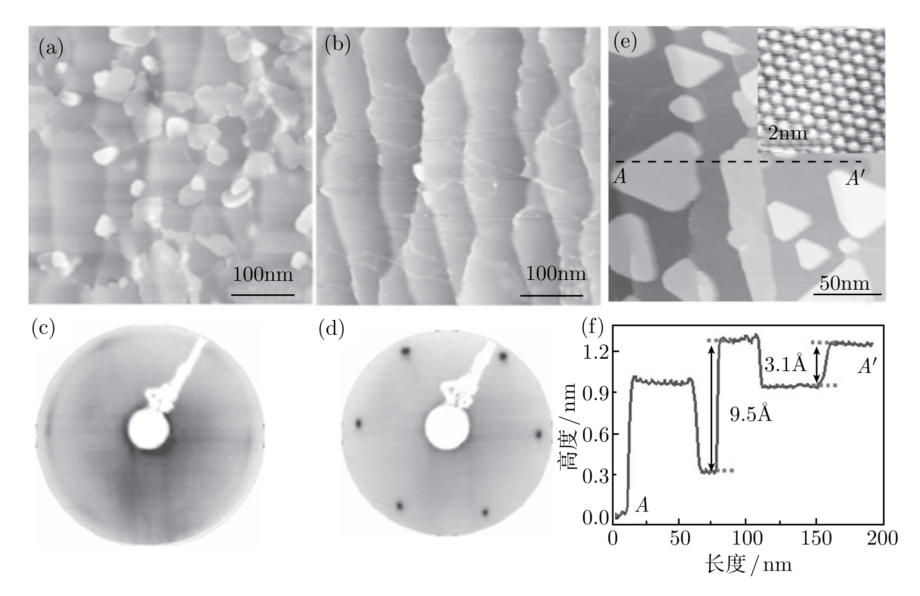


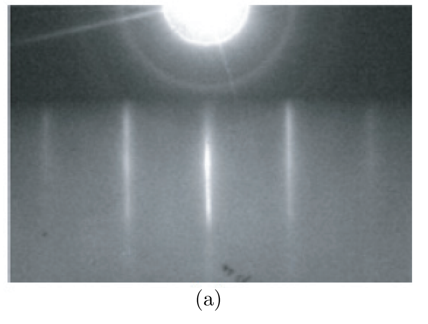
图 11.30 Bi_2Se_3 薄膜的 STM 图像[67]：(a) 直接沉积在 Si(111) 表面; (b) 沉积在经 Bi 处理的 β-$\sqrt{3}$-Bi 表面; (c) 和 (d)分别为 (a) 和 (b) 的 LEED 图样; (e) 覆盖率略大于 4QL 时的 STM 图像, 插图具有原子分辨率; (f) 沿图 (e) 中 AA' 线的高度, 0.31nm 是 Si(111) 表面台阶的高度, 岛的高度是 1QL=0.95nm

从图 11.30(e) 可见薄膜样品台面的原子级平整宽度约有 50nm, 表面上 Bi_2Se_3 薄膜的厚度是 1QL[图 11.30(f)]. 实验发现, Bi_2Se_3 薄膜是按照 QL 为单位堆积生长的, 这是一个非常重要的自组织生长行为. 其原因在于 QL 与 QL 之间的相互作用远弱于 QL 内部的原子层间的相互作用, 因此每个 QL 的表面具有更低的表面自由能. 拓扑绝缘体的材料大部分是具有大的原子半径的重元素 (原子序数 34～83), 如表 11.7 所示, 它们的原子半径比常用的^{14}Si、^{13}Al、^{79}Au(原子半径分别为 0.134nm、0.143nm、0.144nm) 大 10%～20%, 因此用 STM 很容易看到这些拓扑绝缘体的原子像. 图 11.30(e) 的右上插图是 STM得到的薄膜表面规则的原子排列图.

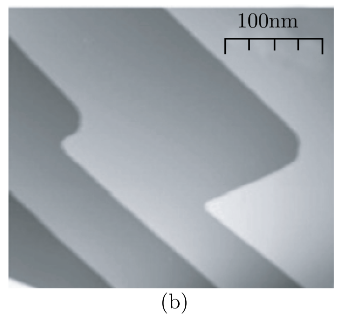
表 11.7 拓扑绝缘体常用材料组成元素的原子序数和原子半径

原子序数元素	^{83}Bi	^{80}Hg	^{52}Te	^{51}Sb	^{48}Cd	^{34}Se
原子半径/nm	0.182	0.160	0.170	0.161	0.156	0.160

SiC(0001) 也是一个很好的衬底, 类似地需要首先进行表面处理, 在 SiC(0001) 表面覆盖双层石墨烯, 然后再在其上用分子束外延方法生长 Bi_2Se_3 薄膜. 双层石墨烯终止的 6H-SiC(0001) 表面比其他表面优越. 首先它是原子级平整的; 其次它具有较好的化学惰性, 可避免 Se 的氧化; 另外由于 Bi_2Se_3 和石墨均为层状材料, 它们的界面上主要是范德瓦尔斯弱相互作用, 因此由晶格失配所导致的应变能对 Bi_2Se_3 薄膜生长的影响很小. 一般在生长时控制如下的温度差别：Se 源温度低于衬底温度, 衬底温度低于 Bi 源温度. Se、Bi 原子流之比大于 10:1(许多 Se 脱附而去), 富 Se 生长环境有利于减小单晶中的 Se 空位. 单晶生长速率由 Bi 原子流决定. 分子束外延装置中经常有配套的高能电子衍射 (RHEED) 装置, 可以利用它控制薄膜生长达到单原子层生长的水平 (见本书 11.1 节). 当然, 首先要获得图 11.31(a) 那样明锐的表面层产生的反射高能电子衍射图样. 图 11.31(b) 是 6H-SiC(0001) 衬底上生长的 Bi_2Se_3 薄膜的 STM 图像[68], 其原子级平整宽度达几百纳米. 有研究认为此衬底上生长的 Bi_2Se_3 比 β-$\sqrt{3}$-Bi 覆盖的 Si(111) 衬底的 Bi_2Se_3 薄膜的质量更高[68].



(a)



(b)

图 11.31 双层石墨烯终止的 6H-SiC(0001) 表面生长的 Bi_2Se_3 薄膜：(a)RHEED 图样; (b)STM 图像[68]

3. Bi_2Se_3 电子结构的实验表征

判别拓扑绝缘体的主要标志是它的电子结构, 使用的方法主要是角分辨光电子能谱 (ARPES), 用它来检测费米面附近的电子结构, 能量分辨率达到 0.1∼1eV, 薄膜厚度可以是 1nm 以上. 图 11.32 是已生长到 50QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜用 ARPES 测得的能带结构图[68], 其中的横轴上 $k_{//}=0$ 的点是布里渊区的 Γ 点 (原点), 纵轴为能量. 从图中可以看出 Γ 点附近有一清晰的狄拉克锥样的表面态, 此表面态证实了 Bi_2Se_3 薄膜是拓扑绝缘体. 图中的水平虚线是费米能 E_F, 在它下面的−0.12eV 处是狄拉克圆锥的端点, 这表示费米能级基本上处于体能隙之中, 表面态不会被体载流子的贡献所掩盖.

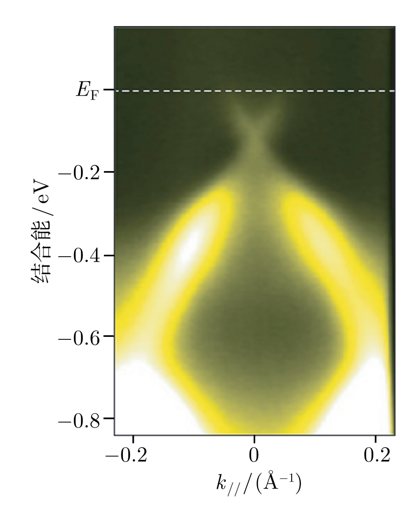


图 11.32 50QL 的 Bi_2Se_3 薄膜沿布里渊区 Γ-K 方向的 ARPES 谱[68]

ARPES 测量还表明, 在 Be_2Se_3 表面引入磁性杂质 (如 Fe、Mn) 后, 狄拉克点处出现了能隙[61], 即表面态消失, 体系不再是拓扑绝缘体. 而通过表面分子 (NO_2) 吸附或碱金属 (K、Na) 原子吸附引入非磁性无序时, 狄拉克点处并不出现能隙[61]. 这些实验结果与对拓扑绝缘体的理论预测是一致的, 更进一步证实了拓扑绝缘体的表面态是时间反演不变的结果.

4. 有限尺寸效应[68]

利用分子束外延方法, 精确控制生长条件可实现 Bi_2Se_3 薄膜的逐层生长. 图 11.33 是厚度为 1QL 到 6QL 的 Bi_2Se_3 薄膜的 ARPES 谱, 可以看到从 5QL 开始能隙开始出现, 并随厚度的减小而变大; 同时还可观察到, 3QL 到 6QL 的薄膜的表面态发生了明显劈裂 [如图 11.33(c), (d), (e) 中虚线所示]. 前面曾说过 50QL 的 Bi_2Se_3 薄膜的狄拉克点位于费米面以下 0.12eV 处 (图 11.32), 膜厚降低到 6QL 时

其狄拉克点位于费米面以下 0.26eV 处 [图 11.33(e)], 即膜厚的降低使狄拉克点远离了费米能级, 薄膜被电子掺杂. Be_2Se_3 所表现出来的以上有限尺寸效应为人工调控拓扑绝缘体的电子结构和性质提供了基础.

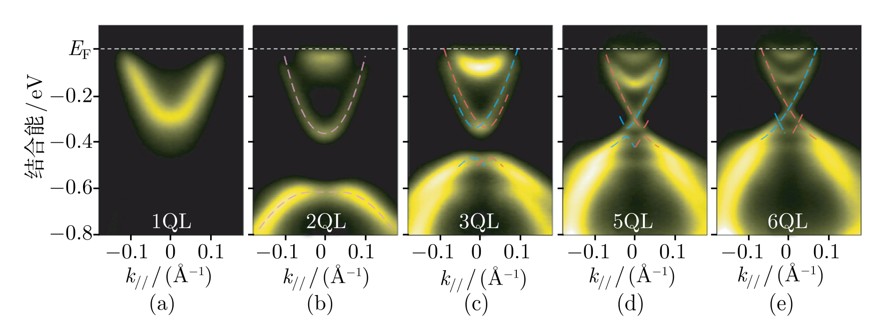


图 11.33　厚度为 1QL 到 6QL 的 Bi_2Se_3 薄膜的 ARPES 能带图[68]

参 考 文 献

[1] Joyce B A, et al. Growth mechanizm in MBE, in Handbook on Semiconductors, Vol. 3, ed. Mahajan V. 1992: 304, 307, 313, 315, 357.

[2] Stenin S I. in Epitaxial Crystal Growth, ed. Lendvay E. Trans. Tech. Publ., Zurich, 1991: 175.

[3] Kohler U K, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1989, A7: 2860.

[4] Feldman L C. Surface Physics, ed. Li X Y, et al. Gordor & Breach Sci. Publ., Philadelphia, 6.

[5] Mo Y M, et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 63: 2393.

[6] Shitara T, et al. Phys. Rev. B, 1992, 46: 6815.

[7] Myers-Beaghton A K, Vvedensky D D. Phys. Rev. B, 1990, 42: 5544; Phys. Rev., 1992, A44: 2457.

[8] Vvedensky D D, et al. Phys. Rev., 1993, E48: 852.

[9] Petroff P M, et al. Appl. Phys. Lett., 1984, 46: 620.

[10] Taylor J P G, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 2359.

[11] Moison J M, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 64: 196.

[12] Grundmann M, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 2542.

[13] Hoeven A J, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8: 3657.

[14] Mayer J W, Lau S S. Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs. New York : Macmillan, 1990.

[15] Henzler M. Appl. Surf. Sci., 1982, 11/12: 450.

[16] Iyer S S, et al. Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 320.

[17] Eaglesham D J, et al. Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 65; Phys. Rev. Lett., 1990, 62: 187.

[18] Eberl K, Wegscheider W. in Handbook on Semiconductors, Vol. 3, ed. Mahajan V. 1992, 614.

[19] Williams B E, et al. J. Cryst. Growth, 1990, 99: 1168.

[20] Kong H S, et al. J. Appl. Phys., 1988, 63: 2645; 1988, 64: 2672; J. Materials. Res., 1989, 4: 204.

[21] Inagawa K, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1987, A5: 2696.

[22] Ikeda M, et al. Kobelco Technol. Rev., 1989, 6: 1.

[23] Davis R F, et al. J. Cryst. Growth, 1997, 178: 87.

[24] Kester D J, Messier R. J. Appl. Phys., 1992, 72: 504.

[25] Doll G L, et al. MRS Symp. Proc., 191, eds D. C. Paine and Bravman J C, 1990, 55.

[26] Amano H, et al. Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 353.

[27] Amano H, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28: L2112.

[28] Nakamura S. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30: L1705.

[29] Yoshimoto N, et al. Appl. Phys. Lett., 1991, 59: 2251.

[30] Nakamura S, Mukai T. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31: L1457.

[31] Wu X H, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 1371.

[32] Botchkarev A, et al. J. Appl. Phys., 1995, 77: 4455.

[33] Kim W, et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7657.

[34] Paisley M J, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1989, A7: 701.

[35] Strite S, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1991, B9: 1924.

[36] Yoshida S, et al. Surf. Sci., 1992, B9: 50.

[37] He Z Q, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 315.

[38] Yang H, et al. Phys. Status Solidi (b), 1996, 194: 109.

[39] Strite S, et al. J. Cryst. Growth, 1993, 127: 204.

[40] Rowland L B, et al. J. Appl. Phys., 1993, 62: 3333.

[41] Stutzmann M. in Handbook on Semiconductors, Vol. 3, ed. Mahajan V. 1992: 662-682.

[42] Keating P N. Phys. Rev., 1966, 145: 637.

[43] Weber W. Phys. Rev. B, 1977, 15: 4789.

[44] Wooten F K, et al. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 1392.

[45] Novoselov K S, et al. Science, 2004, 306: 666.

[46] 任文才, 等. 物理, 2010, 39: 855.

[47] Berger C, et al. Science, 2006, 312: 1191.

[48] Sutter P W, et al. Nature Mater., 2008, 7: 406.

[49] Wintterlin J, et al. Surface Science, 2009, 603: 1841.

[50] Dedkov Y S. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 107602.

[51] Marchini S. Phys. Rev. B, 2007, 76: 075429.

[52] Wang B, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10: 3530.
[53] Stankovich S. Carbon, 2007, 45: 1558.
[54] Castro Neto A H, et al. Rev. Mod. Phys., 2009, 81: 109.
[55] Sarma S. Das, et al. Rev. Mod. Phys., 2011, 83: 407.
[56] Novoselov K S, et al. Nature, 2005, 438: 197.
[57] Klitzing K V, et al. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 494.
[58] Tsui D C, et al. Phys. Rev. Lett., 1982, 48: 1559.
[59] Laughlin R B. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 1395.
[60] Du X, et al. Nature, 2009, 462: 192.
[61] Hasan M Z, et al. Rev. Mod. Phys., 2010, 82: 3045.
[62] Qi X L, et al. Physics Today, 2010, 63: 33.
[63] 叶飞, 等. 物理, 2010, 39: 564.
[64] Bernevig B A, et al. Science, 2006, 314: 1757.
[65] König M, et al. Science, 2007, 318: 766.
[66] Hsieh D, et al. Nature, 2008, 452: 970.
[67] Zhang G, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 053114.
[68] Zhang Y, et al. Nature Physics, 2010, 6: 584.
[69] 张翼, 等. 物理, 2011, 40: 434.

第十二章　氧化物薄膜的生长

磁记录氧化物薄膜、氧化物介质薄膜和氧化物导电薄膜的研究和开发已经有几十年的历史, 对高新技术的发展作出了重要的贡献. 近年来晶态氧化物功能薄膜的研究又取得了长足的进展, 这里最突出的进展是高温超导体氧化物的发现及其薄膜的研究, 此外, 巨磁阻氧化物薄膜、铁电氧化物薄膜等也已成为前沿课题. 下面分别介绍氧化物高温超导体薄膜、氧化物磁性薄膜、氧化物铁电薄膜、氧化物介质薄膜、氧化物导电薄膜的生长.

12.1　氧化物高温超导体薄膜[1]

1986 年 IBM 苏黎世研究所 Bednorz 和 Müller[2] 发现 $(La,Ba)_2CuO_4$(Ba/La 的原子比为 0.035/0.965) 的超导转变温度达到 30K, 不久他们用半径为 0.118nm 的 Sr^{2+} 替代半径为 0.132nm 的 Ba^{2+}(使晶胞体积缩小), 使 $(La,Sr)_2CuO_4$ 的超导转变温度达到 40K. 1987 年, 通过以半径小的 Y^{2+} 离子替代 Ba^{2+} 离子, 美国休斯敦大学的朱经武 (C. W. Chu) 和我国物理研究所赵忠贤、陈立泉等发现 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(δ <0.6) 的超导转变温度达到 90K, 极大地突破了金属超导材料中超导转变温度 (T_C) 长期停留在 20K 上下的局面 (1953 年 V_3Si 的 T_C17.1K, 1954 年 Nb_3Sn 的 T_C18.1K, 1967 年 $Nb_3Al_{0.75}Ge_{.25}$ 的 T_C20.5K, 1973 年 Nb_3Ge 的 T_C23.2K), 引发了世界范围的氧化物高温超导体研究和开发的高潮. 1987 年 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_C 达 110K, 1988 年 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_C 达 125K, 1993 年 $HgBa_2Ca_2Cu_2O_{8+\delta}$ 的 T_C 达 134K[3,4]. 1987 年 Bednorz 和 Müller 获得诺贝尔物理奖, 离他们发表论文的年份只有一年.

图 12.1(a) 是 $(La,Ba)_2CuO_4$ 的晶体结构[5], 它属于变形的 K_2NiF_4 结构, 其中的底层 (或顶层) 的 Cu-O 层和中间的 Cu-O 层 Cu 和 O 的原子比均为 1:2, 但前者的 Cu 位于正方形顶点, 后者的 Cu 位于正方形中心. 晶胞内三个 Cu-O 层 (底层、中层和顶层) 之间各有两层 (La,Ba)-O 层, (La,Ba) 和 O 的原子比均为 1:1, 但两者在正方形中的位置不同, 一种是 (La,Ba) 在中心、O 在顶点, 另一种是 O 在中心、(La,Ba) 在顶点, 中层 Cu-O 层上下各两层 (La,Ba)-O 层的堆垛次序是相反的. 晶胞内共有两个 $Cu-O_2$ 层 (底层和顶层折合为属于晶胞的一层)、四个 (La,Ba)-O 层, 符合 $(La,Ba)_2CuO_4$ 的化学比. 图中画出了晶胞中心的 Cu-O 八面体, 实际上把晶胞向外延伸后可以看出, 晶胞的八个顶点也是 Cu-O 八面体的中心.

图 12.1(b) 是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的结构[6], 它是一种层状化合物, 在 c 轴方向以 Y、Ba-O、Cu-O 层按一定次序堆垛而成, 相当于三个 (缺氧的) 钙钛矿结构单元的堆垛. 它是一种缺氧的 ($\delta>0$) 化合物, 晶胞中有三个 Cu-O 层, δ=0 时, 顶面和底面的氧处于 b 轴的 O_1 位置, 使 $b>a$, 成为正交晶胞. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中的 δ 约为 0~0.6. 转变温度 T_C 和 δ 有关, $\delta<0.2$ 时, T_C 可达到 90K, δ=0.2~0.6 时, T_C 只有 60K, δ=0.6 时 (缺氧多), 顶面和底面的氧以等概率处于 a 和 b 轴上, 使晶胞从正交转变为四方, 并且不再是超导体.

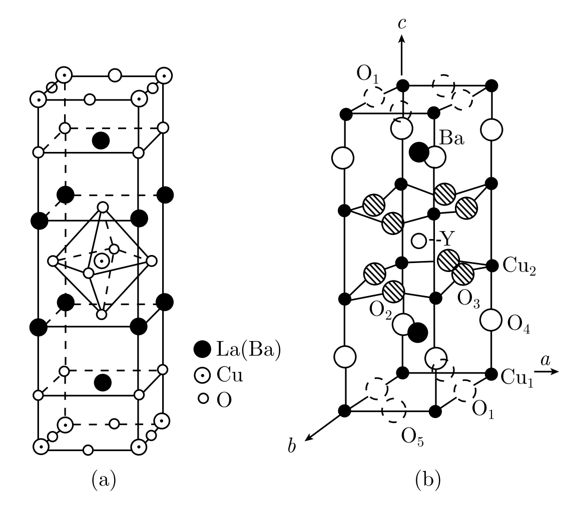


图 12.1　$(La,Ba)_2CuO_4$(a) 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(b) 的结构

和图 12.2 的钙钛矿 ($CaTiO_3$, 它由顶面和底面的 Ca-O 层和中间的 $Ti\text{-}O_2$ 层堆垛而成) 结构比较后可以知道, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶胞中间的两个 $Cu\text{-}O_2$ 层相当于 $Ti\text{-}O_2$ 层, 两个 Ba-O 层相当于 Ca-O 层, Y 层相当于缺了 1 个 O 的 Ca-O 层, 顶面和底面的 Cu-O 层相当于缺了 1 ~ 2 个 O 的 $Ti\text{-}O_2$ 层. 3 个钙钛矿结构单元应该有 6 个金属原子、9 个氧原子, 由于缺了 2 ~ 3 个氧原子, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶胞中只有 6 个金属原子, 不到 7 个氧原子. 如果 Y、Ba-O、Cu-O 层堆垛中各层的比值变化, 就会形成另一种化合物, 例如从上述的 123 相 (以金属离子之比为标记) 转化为 124 相和 248 相 (O 原子数相应增加).

表 12.1 是 1986 年以来研究高潮中得到的五种体系高温超导体中转变温度 T_C 最高的氧化物的化学式、晶系、晶格常数和热膨胀系数.

几种 T_C 更高的高温超导体具有类钛酸铋 ($Bi_4Ti_3O_{12}$) 结构. 它们除了也有氧缺位外, c 轴方向上也有多种堆垛, 如铋系化合物中除了表 12.1 中的 2223 相外, 还有 2201、2212、2234 相. 铊系化合物除了表 12.1 中的双层 Tl 2223 相外, 还有双层 Tl 2201、2212、2234 相, 此外还有单层 Tl 1201、1212、1223、1234、1245、1256 相.

汞系化合物的堆垛和单层铊系化合物的情况类似, 除了表 12.1 中的 1223 相, 还有 1201、1212 相. 当然, 随着 c 轴方向的堆垛层数的变化, c 值也相应变化, 而 a 值的变化很小.

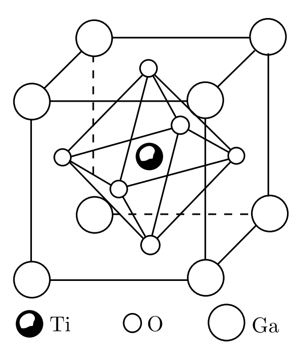


图 12.2 $CaTiO_3$ 的结构

要得到高质量的氧化物高温超导体薄膜, 也需要采用外延生长的方法, 使用的衬底材料一般是氧化物单晶. 表 12.2 是外延氧化物超导体薄膜中使用的几种衬底单晶材料的晶系、晶格常数和热膨胀系数. 表中的晶体 $SrTiO_3$ 属于钙钛矿结构 (图 12.2). $LaAlO_3$ 具有畸变的钙钛矿结构, 和$CaTiO_3$的差别仅仅是基矢之间的三个夹角从立方晶系的 90° 改变为 90.066°, 即它是赝立方结构. MgO 属于 NaCl 结构. 这些晶体都有显著的离子键, 可以和氧化物高温超导体中的离子成键.

表 12.1 五种氧化物高温超导体的晶系、晶格常数和热膨胀系数

高温超导体	晶系	结构类型	晶格常数/nm	热膨胀系数/($\times10^{-6}$/K)
$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	四方	K_2NiF_4	$a = 0.378, c = 1.223$	$10 \sim 15$
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	正交	类钙钛矿	$a = 0.382, b = 0.389, c = 1.168$	$10 \sim 15$
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	四方	类钛酸铋	$a = 0.38, c = 3.71$	12
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	四方	类钛酸铋	$a = 0.385, c = 3.566$	
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	四方	类钛酸铋	$a = 0.385, c = 1.578$	

表 12.2 外延高温超导体薄膜中常用单晶的晶系、晶格常数和热膨胀系数

衬底晶体	晶系	晶格常数/nm	热膨胀系数/($\times10^{-6}$/K)
$SrTiO_3$	立方	$a = 0.3905$	8.6
$Zr(Y)O_2$	立方	$a = 0.516$	10
MgO	立方	$a = 0.4203$	13.8
Al_2O_3	六角	$a = 0.4763, c = 1.3003$	7.8
$LaAlO_3$	赝立方	$a = 0.3788$	10
$LaGaO_3$	正交	$a = 0.5519, b = 0.5494, c = 0.777$	10.6

将表 12.1 和表 12.2 的数据进行比较后可以得出：$YBa_2Cu_3O_7$ 的 a 和 b 与 $SrTiO_3$ 和 $LaAlO_3$ 的错配度很小 (均约为 2%), 和 MgO 的错配较小, 和 Y 稳定的立方 $Zr(Y)O_2$ 在转动 45° 后的错配度约 5%~6%. 从热膨胀系数看, 则它和 $SrTiO_3$ 的匹配最差. 从价格上看, $Zr(Y)O_2$ 比较便宜, $SrTiO_3$ 和 MgO 居中, $LaAlO_3$ 最贵. 这几种单晶的 (100) 是外延高温超导体薄膜工艺中最经常使用的衬底.

在上述单晶上采取两种工艺制备了 $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜和其他高温超导体薄膜. 一是先在较低温度 ($< 400°C$) 下制备成非晶或微晶薄膜, 再在较高温度下热处理使之转化为和衬底有一定外延关系的晶体薄膜; 二是在 500~700°C 下直接形成超导薄膜. 为了控制好薄膜中的氧含量, 在热处理或直接形成超导薄膜时常使用含活性氧的气氛. 制备时使用了多种物理和化学气相沉积方法. 这里特别值得提出的是脉冲激光熔蒸方法, 1987 年 Dijkkamp 等用准分子激光器制备成功高温超导体薄膜, 使这种方法在短短几年之内发展成为最好的薄膜生长方法之一. 目前已利用它生长了直径达 15cm 的 $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜, 并且在可以弯曲的金属基底上生长成临界电流密度达 $10^6A/cm^2$ 的超导薄膜, 接近了用做实际超导磁体材料的水平[8].

对这些外延高温超导体薄膜 (主要是 Y 系和 Bi 系) 的微结构进行了多方面的研究. X 射线衍射得出：这些薄膜有显著的织构, 取向差一般小于 1°. 高分辨电镜研究得出：$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜中有螺型位错、孪晶和层错等缺陷. 扫描探针显微镜研究得出：在 $SrTiO_3$ 衬底邻晶面斜切角大于 3° 时, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 薄膜的 MOCVD 生长以台阶流动方式为主, 图 12.3 是用原子力显微镜 (AFM) 得到的这种薄膜的表面形貌, 仔细测量 A、2、1、0 等处的台阶后得出：每个台阶的高度大体上等于晶格常数 c. 如果此薄膜的衬底的斜切角小于 0.3°(衬底上台阶很少), 从形貌就可以看出, 生长以二维成核方式为主[7]. 这种生长模式的变化和化合物半导体薄膜的外延生长模式的变化类似.

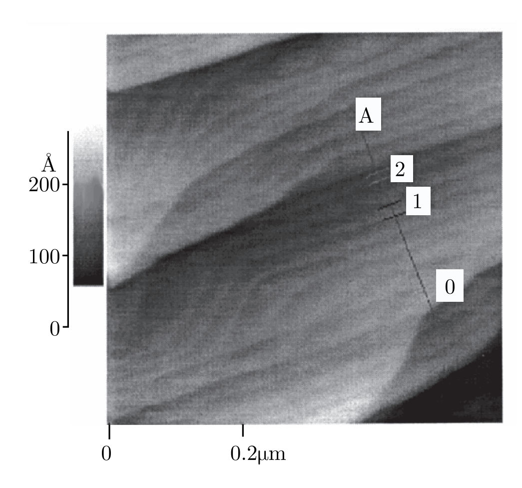


图 12.3　用 AFM 得到的 BiSrCaCuO 薄膜的台阶流动生长方式为主的表面形貌

为了制备超导薄膜约瑟夫森器件的弱联结, 也可以采取外延的方法. 例如在单晶衬底上先刻蚀出一个纳米尺寸的台阶, 再在此晶体上生长超导体薄膜, 台阶处的超导膜就是一个弱联结; 也可以先制备好有取向差的双晶衬底, 再外延超导体薄膜, 衬底晶界处的外延薄膜晶界也是一个弱联结[1]. 由于约瑟夫森器件预计会最早得到

使用, 有关的研究和开发工作正在加紧进行.

12.2 氧化物磁性薄膜

这一节主要介绍具有巨磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR) 的磁性薄膜、磁光薄膜和磁记录薄膜. 这些薄膜在信息产业已经有广泛的应用, 其中的巨磁电阻磁性薄膜是最近几年的重要发现, 已经成为凝聚态物理和材料科学的研究热点.

12.2.1 巨磁电阻氧化物薄膜[9]

从 1993 年开始, 在 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$[10]、$Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 等掺杂稀土锰氧化物中发现了十分巨大的磁电阻效应, 它比金属多层膜巨磁电阻效应大得多, 并且被称为巨磁电阻效应. 为了定量地表示这种巨大的变化, 将巨磁电阻变化率定义为 $\Delta R/R_{\mathrm{H}} = (R_0 - R_{\mathrm{H}})/R_{\mathrm{H}}$, 在较低的温度和高磁场下, 此值可以达到 $(10^5 \sim 10^6)\%$, 在室温下也可以达到 60%.

这种巨磁电阻氧化物可以用一般化学式 $R_{1-x}M_xMnO_3$ 表示, 这里的 R 是 La、Nd、Pr 等稀土元素, M 是替代稀土元素的 Ca、Sr、Ba、Pb 等二价金属 (掺杂元素), x 一般在 0.2~0.5 之间. 这种氧化物具有钙钛矿结构. $x = 1$ 时, 例如在 $CaMnO_3$ 中所有的锰都是四价离子, 材料表现为绝缘体. $x = 0$ 时, $RMnO_3$ 中所有的锰都是三价离子, 材料也是绝缘体. $RMnO_3$ 中掺入二价金属后, 由于价电子数减少, 不同格点上的锰分别成为三价离子和四价离子. 此时在强磁场下, 掺杂稀土锰氧化物在低温表现为金属性, 电阻随温度的升高而增大, 达到峰值 T_{P} 后, 它表现为半导体性, 电阻随温度的升高而下降.

巨磁电阻效应和金属多层膜、金属颗粒膜的巨磁电阻效应不同, 它不是纳米尺寸复合磁性结构对导电电子的散射引起的效应 (第十章 10.5 节), 巨磁电阻效应中的自旋相关散射是导电电子受到的一种体效应. Mn 原子的电子组态是 $3d^54s^2$, 三价锰离子 Mn^{3+} 的电子组态是 $3d^4$, 四价锰离子 Mn^{4+} 的电子组态是 $3d^3$, 如图 12.4 所示, 在钙钛矿结构中, 晶体场使 Mn 的 5 度简并的 d 电子态劈裂为能量较低的 t_{2g} 态和能量较高的 e_g 态, 再根据离子内总自旋最大原则, Mn^{3+} 的三个 t_{2g} 电子的自旋平行, Mn^{4+} 的三个 t_{2g} 电子和另一个 e_g 电子也平行. 根据实验结果提出的双交换机制认为, Mn^{3+} 的 e_g 电子可以通过 O^{2-} 的中介跳到 Mn^{4+} 而传导电流, 在强磁场的作用下, 所有 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的自旋平行, 对导电的 e_g 电子的散射弱, 无磁场时, 所有 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的自旋不平行, 对导电的 e_g 电子的散射强, 从而对巨磁电阻效应进行了解释. 为了进一步解释所有的实验, 还需要考虑使 e_g 态进一步劈裂的 Jahn-Teller 畸变等效应[11].

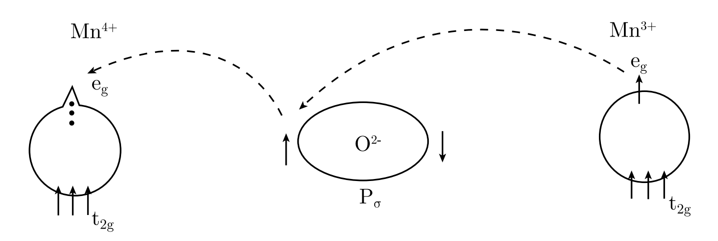


图 12.4 Mn^{3+} 的 e_g 电子通过 O^{2-} 的中介跳到 Mn^{4+}

近来在掺杂稀土钴氧化物 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 中也发现了巨磁电阻效应, 这种材料的室温电阻率只有 100μΩcm, 因此它还是一种很好的电极材料. 它的晶体结构也是立方钙钛矿, 它的晶格常数是 0.3835nm. 它可以在 $LaAlO_3$、$SrTiO_3$、MgO(100) 衬底上用脉冲激光熔蒸方法外延生长. 近期的研究得出[12], 外延生长的最佳温度是 700~800°C, 沉积后在 7×10^4Pa 氧气氛中降温退火, 降温速度为 50°C/min 时 $SrTiO_3$ 上的薄膜在两个垂直的方向上出现裂缝, 降温速度为 5°C/min 时裂缝基本消除, 薄膜的电阻率也降到 100μΩcm 以下. 这说明 $SrTiO_3$ 和 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 的热膨胀系数匹配得不好. 研究得出：最佳衬底是 $LaAlO_3$, 从表 12.2 可见, 这种衬底 (晶格常数 0.3788nm) 和 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 的错配度最小 (1.3%).

12.2.2 磁光和磁记录氧化物薄膜[1]

磁光盘材料的一种是石榴石型氧化物薄膜, 其中最成熟的是 Bi、Ga 替代的 $Dy_3Fe_5O_{12}$, 它属于立方晶系, 晶格常数为 1.254nm, 晶胞中含 8 个分子. 除了常用的溅射方法, 这种薄膜还可以用低成本的化学溶液涂覆法制备. 氧化物磁光薄膜的读写过程和第十章金属磁性薄膜的读写过程相同. 钡铁氧体 ($BaFe_{12}O_{19}$) 薄膜具有六角的磁铅石结构, 它是一种垂直磁记录材料. 其他常规的磁记录薄膜还有 γ-Fe_2O_3、$(CoFe)_3O_4$ 等, 它们经常用溅射和蒸发等方法制备, 要了解上述薄膜的制备工艺可以参阅文献[1].

12.3 氧化物铁电薄膜

铁电体是相变温度 (居里温度)以下出现电极化并且极化方向能够在电场作用下转动的材料[13]. 这种材料的两个不同的极化状态可以用来存储二进位制的信息, 因此从 20 世纪 50年代就开始在 $BaTiO_3$ 中进行了有关的研究. 由于当时的极化反转所需的电压太高、极化反转次数增多后极化不断减小(疲劳) 等原因, 此项研究进展缓慢. 80 年代中期以来, 随着薄膜制备技术的进展, 使薄膜厚度降到 70nm 时仍具有良好的铁电性, 相应的铁电单元中电畴反转所需的开关电压降到 3~5V, 使铁

电薄膜工艺和集成电路技术的兼容成为可能, 从而大大促进了氧化物铁电薄膜和器件的研究和开发[14].

目前研究的较多的氧化物铁电薄膜有：①$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 和 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT), 主要利用其开关性能, 目标是开发断电后存储的信息不会消失的铁电随机存储器 (FRAM); ②$SrTiO_3$(ST)、$BaTiO_3$(BT)和 $(Ba,Sr)TiO_3$(BST), 主要利用其高介电常数 (介电常数可以达 $10^3 \sim 10^4$), 目标是开发动态随机存储器 (DRAM); ③用于光电子学的 $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$(PLZT) 等. 这些材料中含铅者 (如 PZT 等) 会污染环境, SBT 正在成为取代它的新材料. PZT 具有钙钛矿结构, SBT 具有层状钙钛矿结构, 它们在居里点以上晶体结构对称, 无铁电性, 温度降到居里点以下晶体结构发生畸变并且出现自发极化 (铁电性), 形成一定范围内晶胞的极化方向一致的铁电畴.

磁控溅射法和溶胶-凝胶法已经用来小批量生产 FRAM 器件, MOCVD 也可以用于生产, 但它使用的金属有机物 (MO) 的制备还需要改进. 铁电器件的另一个问题是电极材料问题, 常用的 Pt 由于开关疲劳性能差或会和 SBT 中的 Bi 发生反应而难于使用. 改进的方法是使用 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 电极薄膜, 它已被外延在 $LaAlO_3$ 衬底上用做铁电场效应管的电极[15]. $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LaSrCoO)、RuO_2 和高温氧化物超导体也是可以使用的材料. 此外, 还可以利用 Pt-Ir 合金薄膜作为电极, Ir 在开关中形成亚稳的可逆氧化物, 成为阻止失效的缓冲层, 使器件性能显著改善[16]. Ramesh 等[17]联合使用金属和氧化物电极以改善器件性能. 他们在 SiO_2(100nm)/Si 上生长40~50nm厚的c 取向的钛酸铋, 再在510°C用离子束溅射法生长80nm厚的 [001] 取向的 Pt, X 射线衍射检测 Pt 的 (002)摇摆峰的半高宽只有 0.7°, 在 550~640°C 的 Pt薄膜上用脉冲激光熔蒸法生长 LaSrCo(100nm)/$Pb_{0.9}La_{0.1}Zr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$(300nm)/LaSrCoO(100nm) 异质结, 它也具有高度的 [001] 取向, 并且使基底电阻比单层氧化物下降 3~5 倍.

铁电体的极化随温度 (居里温度以下) 而变, 因此它们具有热释电效应[13]. 如 $PbTiO_3$ 和 $PbZr_{0.93}Ti_{0.07}O_3$ 的热释电系数较大, 两者的居里温度分别达到 470°C 和约 240°C, 可以用来制备红外线探测器件. 如 $PbTiO_3$ 已被溅射在 Pt/云母片上, 再蒸上 Al 电极和吸收红外线的金黑, 器件吸收红外线后温度升高并产生热释电压. 这种红外线探测器件的突出优点是不需要半导体探测器需要的低温条件.

铁电体一般是压电体 (反过来则不一定)[13]. 如 $PbTiO_3$ 和 $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ 等压电体薄膜可以外延到 $SrTiO_3$、MgO、Al_2O_3单晶上制成压电器件 (体声波和表面声波器件等). 可以制成压电器件的薄膜材料较多, 如 ZnO、AlN、Ta_2O_5 等, 它们都不是铁电体.

12.4　氧化物介质薄膜[1]

氧化物介质薄膜在集成电路和其他薄膜器件中有广泛的应用, 例如 SiO_2 薄膜的生长对超大规模集成电路平面工艺的发展有重要的贡献. SiO_2 薄膜是 MOS(M：金属, O：氧化物. S：半导体) 器件的组成部分, 它在超大规模集成电路多层 (已达六层以上) 布线中是隔离器件的绝缘层, 并且能阻挡杂质向硅单晶的扩散.

除了用电子束蒸发、溅射、反应溅射等方法生长 SiO_2 薄膜之外, 经常用硅单晶表层氧化的方法生长这种薄膜, 如第七章所介绍的, 这是一种反应扩散过程. 在硅单晶表面形成连续氧化层后, 氧化剂通过氧化层扩散到氧化层/硅界面和硅反应生成新的氧化层, 使 SiO_2 薄膜厚度不断增大. 薄膜厚度先按线性规律随时间 t 增大, 此时为反应控制过程, 激活能为 2.0eV, 厚度增大到一定值后再按 $t^{1/2}$ 规律增长, 此时为扩散控制过程, 激活能为 1.23eV(干氧) 或 0.71eV(湿氧). 生长成的 SiO_2 薄膜为非晶态, 其中的硅和氧形成混乱网络结构. SiO_2 薄膜的密度约为 $2.2g/cm^3$, 介电常数为 3.9, 熔点约 1700°C, 热膨胀系数为 5×10^{-7}/K(很小).

硅的热氧化有干法和湿法之分. 前者利用干燥的氧气, 后者利用水汽或带有水汽的氧气. 1050°C 下 O_2、H_2O、H_2 在 SiO_2 中的扩散系数分别为 $D(O_2)=2.82\times10^{-14}$ cm、$D(H_2O)=9.5\times10^{-10}$cm 和 $D(H_2)=2.2\times10^{-8}$cm. H_2O 在 SiO_2 薄膜中的溶解度还比 O_2 大几百倍, 从而使前者的浓度梯度大得多. 由此可见, 湿法氧化比干法氧化要快得多, 相应地湿法氧化温度可以低一些. 高压氧化 (干法氧化可达几十大气压, 湿法氧化可达几百大气压) 使氧化剂在 SiO_2 薄膜中的溶解度进一步加大, 可以增加氧化速度或降低氧化温度. 高压水汽氧化得到的 SiO_2 层的密度可以提高到 $2.32g/cm^3$. 硅单晶的取向对氧化速度有影响, ⟨111⟩Si 的氧化速度大于 ⟨100⟩Si 的氧化速度, 多晶硅的氧化速度居于两者之间.

Si_3N_4 薄膜和 SiO_2 薄膜类似, 它也可以在集成电路中起钝化的作用. 它还是 MNOS 型 (N：氮化物) 非易失存储器的组成部分. Si_3N_4 薄膜的最成熟的制备方法是 CVD 方法, 例如用硅烷和氨热分解形成 Si_3N_4 薄膜. Si_3N_4 薄膜属于六角晶系, 密度为 $3.44g/cm^3$, 介电常数为 7.5(比 SiO_2 薄膜约大一倍), 熔点约 1900°C, 热膨胀系数为 2.8×10^{-6}/K(较大).

其他用做电容器材料的氧化物介质薄膜有 SiO、Ta_2O_5、Al_2O_3 薄膜等. SiO 的蒸气压很高 (1150°C 时达 133Pa), 可以用通常的热蒸发方法制备. Ta_2O_5 和 Al_2O_3 薄膜主要用溅射、反应溅射等方法制备, 也经常用低成本的阳极氧化方法制备. 阳极氧化方法制备氧化物薄膜时, 将金属薄膜放入电解液中作为阳级, 在恒电流下生长氧化物薄膜.

12.5 氧化物导电薄膜[1]

氧化物导电薄膜主要有 SnO_2(tin oxide, TO)、In_2O_3、SnO_2-In_2O_3(indium tin oxide, ITO)、CdO、Cd_2SnO_4 等, 它们是导电性良好的透明薄膜, 一般制备在玻璃衬底上作为光电器件的电极. 最近已经在聚酯 (PET) 薄膜衬底上制备了透明氧化物导电薄膜.

它们的制备方法除了真空蒸发、溅射和 CVD 方法之外, 还有低廉的喷涂法、浸渍法等. 喷涂法将 $SnCl_4$ 的水溶液或有机溶液喷涂到 500~700°C 的玻璃衬底上, 经过 $SnCl_4$ 和 H_2O 的反应生成 SnO_2 薄膜 (另一种反应产物 HCl 被挥发). 衬底温度降到 300°C, 生成的 SnO_2 薄膜为非晶态, 其电阻率急剧升高. 为了降低薄膜的电阻率, 可以在制备时掺入 $SbCl_3$ 等掺杂剂, 并且使薄膜偏离化学比 (如 $x = 0.1$ 的 SnO_{2-x}). 浸涂法将 500~700°C 的玻璃衬底浸入沸腾的上述溶液, 取出后缓慢冷却, 就可以得到比喷涂法更均匀的 SnO_2 薄膜.

SnO_2 薄膜具有四方的金红石结构 (a=0.7438nm, c=0.3188nm), 高温制备得到 (110) 织构, 低温制备得到 (200) 织构. In_2O_3 属于立方点阵 (a=1.0118nm), 比较容易形成 (222) 和 (400) 织构. 用上述方法得到的 SnO_2 薄膜电阻率约为 $4\times10^{-4}\Omega$cm, 而 ITO 薄膜的电阻率可以达到 $2\times10^{-4}\Omega$cm. 实验得出: ITO 薄膜的透光性也优于 SnO_2 薄膜.

为了进一步降低电阻率, 可以制备氧化物/金属/氧化物复合膜, 如 SnO_2/Au/SnO_2 复合膜等, 其中的金属膜厚度小于 2nm, 此时 Au、Ag 等金属膜具有良好的透光性. 也可以制成 Bi_2O_3(45nm)/Au(13nm)/Bi_2O_3(45nm)、TiO_2(18nm)/Ag(18nm)/TiO_2(18nm)、SiO/Au/ZrO_2 等以金属为主的复合导电膜, 这里底层氧化物主要用于避免很薄的金属膜形成厚度不均匀的岛状结构, 顶层氧化物主要用于保护强度偏低的金属膜. 这种复合膜的导电性优于单层的氧化物导电膜, 透光性也很接近氧化物导电膜, 但制备工艺比较复杂.

参 考 文 献

[1] 曲喜新, 等. 电子薄膜材料. 北京: 科学出版社, 1996.
[2] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys. B, 1986, 64: 189.
[3] Schilling A, et al. Nature, 1993, 363: 56.
[4] 王劲松, 等. 物理, 1994, 23: 332.
[5] 梁敬魁. 物理, 1989, 18: 641.
[6] 储晞, 等. 物理, 1989, 18: 193.
[7] 陶宏杰, 等. 电子显微学报, 1999, 18: 76.
[8] 周岳亮. 物理, 1998, 27: 167.

[9] 熊光成, 等. 物理, 1997, 26: 501.
[10] Helmolt R V, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2331.
[11] 戴闻, 等. 物理, 1998, 27: 343.
[12] 李美亚, 等. 物理学报, 1999, 48: 114.
[13] 钟维烈. 物理, 1996, 25: 193.
[14] 朱信华, 等. 物理, 1999, 28: 68.
[15] Mathews S, et al. Science, 1997, 276: 238.
[16] 罗维根. 物理, 1999, 28: 216.
[17] Ramesh A O. MRS Bulletin, 1996, 21: 21.

第十三章　薄膜中的分形

薄膜中的许多过程, 包括固态薄膜的形成过程常常伴随着复杂图形的出现. 这些薄膜中出现的复杂的、分叉众多的图形常常是一定尺度范围内的无规分形, 可以计算出它们的分数维以便进行定量的表征. 出现分形图形的薄膜过程有: 气相物理沉积、非晶态薄膜的晶化等. 对上述过程都进行了相应的计算机模拟工作, 其中最突出的是 1980 年代初提出来的 “扩散限制聚集”(DLA) 模型, 它走在实验工作的前面, 对分形研究起了重要的推动作用. 1990 年代随着超高真空扫描隧道显微镜的发展, 观察到超薄膜生长初期出现的团簇的多枝叉图形和 DLA 模型得到的图形很接近, 从而在实验上证实了 DLA 模型. 利用扫描隧道显微镜和原子力显微镜得到的粗糙表面的图像也是一种分形. 下面我们首先介绍分形和多重分形的基础知识, 再介绍它们在薄膜中的应用.①

13.1　分形的一些基础知识[1]

分形 (fractal) 是 Mandelbrot 在 1970 年代为了表征复杂图形和复杂过程首先将拉丁文 “fractus” 转化后引入自然科学领域的, 它的原义是不规则的、支离破碎的物体. 一般英语辞典中有一个相近的词 “fracton”, 其意义是碎片或分数.

迄今为止, 分形还没有一个严格的定义. 开始分形被定义为豪斯道夫 (Hausdorff) 维数大于拓扑维数的集合. 此定义强调维数, 而其中的豪斯道夫维数一般不是整数. 后来 Mandelbrot 给出了一个更广泛、更通俗的定义: 分形是局部和整体有某种方式相似的形 (A fractal is a shape made of parts similar to the whole in some way). 该定义强调图形 (除了几何图形, 还可以是相空间中的轨迹等等) 中局部和整体 (可以是整体的若干类同部分) 的自相似性. 这种自相似性应该有若干层次 (规则分形数学上应该有无限多层次). 为了说明分形的自相似性和分数维, 先看一些

---

① 本段文字是本书 2001 年第一版为第十三章 “薄膜中的分形” 所写的简介. 此后的十几年内这种分形晶化 (逐渐改称为金属诱导非晶半导体薄膜的快速低温晶化) 得到了广泛重视, 原因是: 金属诱导非晶半导体薄膜的晶化温度可以降低 300°C, 得到的多晶体基本上可以覆盖整个薄膜面积, 这就为大面积电子器件 (薄膜晶体管、太阳能电池等) 的大发展提供了条件, 廉价多晶硅 (poly-Si) 的制备推动了金属诱导非晶半导体晶化从有趣的 “分形晶化” 基础研究发展成为广泛的应用基础研究, 例如多晶硅薄膜太阳能电池已经成为该行业的首选项目. 为了反映这种变化, 本章的内容也增加了 13.4 节 “金属诱导非晶半导体薄膜低温快速晶化”. 在 13.3 节中也增加了一些有关的内容. 从事应用基础研究的读者可以主要阅读本章的 13.3 节和 13.4 节.

规则分形的例子, 再接着讨论无规分形 (随机分形).

13.1.1　规则几何图形的维数

我们从几何中知道：直线、曲线的维数是 1; 方形、圆、椭圆等平面图形的维数是 2; 立方体、球等立体图形的维数是 3.

我们也可以从测度的角度把维数 D 确定为

$$D = \ln N/\ln(1/\varepsilon) \quad (\varepsilon \to 0) \tag{13.1}$$

这里的 ε 是测量单元的尺寸 (如测量光滑曲线用尺子, 测量规则平面图形用方格, 测量规则立体图形用立方体, 测量的方法是用这些单元去覆盖图形), N 是测度得到的规则图形的测量单元数, ε 的缩小 (取 ε <1) 使 N 增大. 如 ε 由 1 减小为 $1/2^k$ 时 (k: 正整数), 测量正方形得到的 N 由 1 增大为 4^k, 得到维数为 2; 又如 ε 由 1 减小为 $1/2^k$ 时, 测量立方体得到的 N 由 1 增大为 8^k, 得到维数为 3. 对于圆、椭圆等平面图形和球、椭球等立体图形, 作 $\ln N-\ln(1/\varepsilon)$ 图, 当 ε 趋于无限小时, 由以上定义, 由其斜率也可以得到维数分别是 2 和 3.

豪斯道夫首先把这种求维数的方法应用于各种自相似图形, 得到当前分形研究中的豪斯道夫维数 (分维).

13.1.2　规则分形和它们的分维

规则分形是一种自相似的、支离破碎的、“只有皮没有肉” 的图形, 下面举几个例子.

1. Cantor 集

三等分一直线, 挖去中段, 再把剩下的二段各三等分挖去中段, 如此无限进行下去 (图 13.1) 得到 Cantor 集. 用尺寸 ε 为 $(1/3)^k$(k=0, 1, 2, 3, $\cdots$) 的尺子测量 Cantor 集 (等效于尺子不变时把图形放大 3^k 倍), 得到图形有 2^k 个单元 ($N = 2^k$), 由上述维数定义得到的分维

$$D=\ln2/\ln3=0.631$$

2. Koch 曲线

挖去直线中段 1/3 后, 加上等边三角形的两边, 形成四段等长线段组成的折线, 如此无限进行下去, 形成 Koch 线 (图 13.2), 用尺寸为 $(1/3)^k$ 的尺子测量, 得到图形有 4^k 个单元 ($N = 4^k$), 得到的分维

$$D=\ln4/\ln3=1.269$$

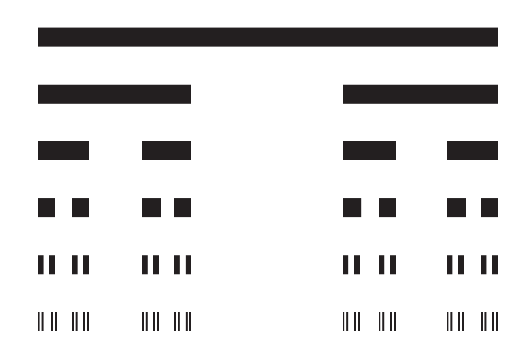


图 13.1 Cantor 集

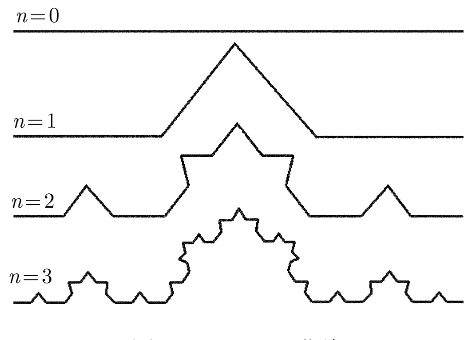


图 13.2 Koch 曲线

3. Sierpinski 图形

正三角形四等分成四个小三角形, 挖去中间的一个, 再把剩下的三个小三角形四等分挖去中间的一个, 如此无限进行下去 [图 13.3(a)]. 此时用尺寸为 $(1/2)^k$ 的正三角形测量, 得到 Sierpinski 三角毯图形有 3^k 个单元 ($N = 3^k$), 得到的分维

$$D=\ln 3/\ln 2=1.585$$

类似地, 正方形九等分成九个小正方形, 挖去中间的一个, 再把剩下的八个小正方形各九等分, 挖去中间的一个, 如此无限进行下去 [图 13.3(b)]. 此时用尺寸为 $(1/3)^k$ 的正方形测量, 得到 Sierpinski 正方毯图形有 8^k 个单元 ($N=8^k$), 得到的分维

$$D=\ln 8/\ln 3=1.893$$

在正方形九等分后挖去四边中间的小方块, 并如此无限进行下去, 就得到 Vicsek 图形 [图 13.3(c)], 此时的分维

$$D=\ln 5/\ln 3=1.465$$

立方体 27 等分 (三个方向均三等分) 成 27 个小立方体, 挖去 1 个体心和 6 个

面心位置上的小立方体, 留下 20 个小立方体, 如此无限进行下去, 得到和 Sierpinski 图形密切有关的 Menger 海绵, 它的分形维数可以类似地由下式计算出来：

$$D=\ln 20/\ln 3=2.777$$

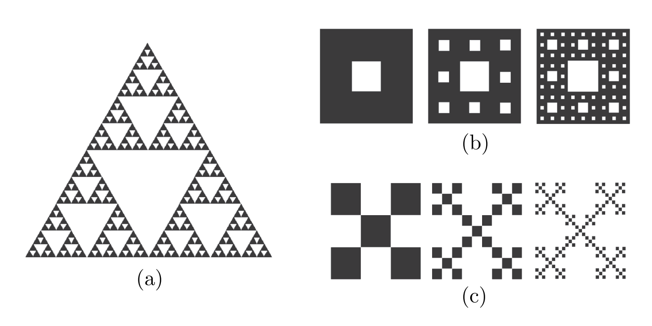


图 13.3　Sierpinski 三角毯 (a); Sierpinski 正方毯 (b); Vicsek 图形 (c)

从以上例子可以看出：规则分形的分数维 (分维) 是有规律的. 从一直线不断挖去部分 (Cantor 集), 维数小于 1; 从一直线不断增加成 Koch 折线, 维数大于 1; 从规则平面图形 (三角形、正方形) 不断挖去部分 (Sierpinski 图形), 维数小于 2, 不断挖去的部分愈多, 分维愈小, 如 Vicsek 图形的分维小于 Sierpinski 正方毯的分维. 如果在上述三角形中间挖去的部分加上正四面体的三个面 (三角锥面), 维数将大于 2. 从立方体不断挖去部分, 维数小于 3.

上述规则分形符合豪斯道夫维数大于拓扑维数的定义. Cantor 集是无限多点形成的点集, 其总长度趋于零, 按照拓扑学的图形可以连续地变形的概念, 这个集可以无限地收缩, 所以它的拓扑维数为零, 而它的豪斯道夫维数为 0.631; Koch 线的长度趋向无穷大, 但面积为零, 它可以连续地拉伸成直线, 所以它的拓扑维数为 1, 而它的豪斯道夫维数为 1.269; Sierpinski 平面图形的线长趋于无穷大, 面积趋于零, 拓扑维数也是 1; Menger 海绵的面积趋于无限大, 体积趋于零, 拓扑维数为 2. 这些规则分形的分形维数均大于拓扑维数, 符合上述强调维数的分形定义.

可以具体计算规则分形形成过程中每次操作引起的变化. 例如三角形 Sierpinski 线集每操作一次, 面积减为 3/4, 总边长增为 3/2; Vicsek 图形每操作一次, 面积减为 5/9, 总边长增为 5/3; 由此可见, 无限操作下去, 两者的面积趋于无穷小, 边长趋于无穷大. Cantor 点集每操作一次线段长减为 2/3, 线段数增为 2, 无限操作下去, 长度趋于无穷小, 点数趋向无穷大. Koch 折线每操作一次线段增为 4/3, 线段总长和线段数都趋于无穷大.

了解这些规则分形和它们的分维后, 我们可以回过头来再对分形的特征进一步加以分析归纳. 分形的特点是：①图形是 “支离破碎的”, 从数学上看它处处是奇点, 如处处不连续或处处不可微; ②分形具有标度不变性, 即改变尺度或标度时, 图形

是相同的或相似的; ③分形的豪斯道夫维数一般是分数 (不排斥是整数), 并且大于拓扑维数. 这些特点在随机分形中也是存在的, 但随机分形中的自相似是统计意义上的自相似性, 即总起来看局部和整体是相似的.

上述规则分形的自相似性, 或标度不变性是无限的 (测度可以趋于无限小). 不管我们怎样缩小尺度 (标度) 去观察图形, 其组成部分和原来的图形没有区别, 也就是说它具有无限的膨胀对称性. 但实际观察到的分形的最小组成部分是有限的, 这就是说标度的下限应大于实际分形的最小组成部分. 当然, 任何有限分形图形的标度的上限应小于等于整个图形的尺寸.

13.1.3 随机分形

1. 布朗运动轨迹

图 13.4 是 1916 年 Perrin 测得的布朗运动轨迹, 每 30s 测定一次位置, 相继的两点连成直线. 他还将时间间隔缩短为 3s, 则较长的一段直线被若干折线代替. 如果把后者适当放大, 可以看到它的曲折程度和前者相同, 即二者具有统计的自相似性.

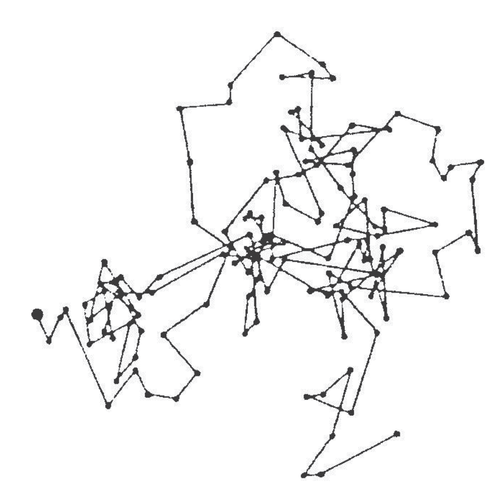


图 13.4 布朗运动轨迹

如果图 13.4 中每一线段由位移矢量 $\boldsymbol{r}$ 表示, 布朗运动的总位移 R 可表示为

$$R = \sum \boldsymbol{r}_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

总位移的均方根 R 的平方

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \sum \langle \boldsymbol{r}_i^2 \rangle + \sum \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j (i \neq j) \quad (i, j = 1, 2, \cdots, N)$$

这里 $\langle\ \rangle$ 表示多次数据的平均. 由布朗运动的随机性得出, 上式中的第二项为零, 令 b^2 代替第一项中的位移平方平均值 $\langle \boldsymbol{r}_i^2 \rangle$, 得

$$R^2 = Nb^2 \text{ 或 } N = (R/b)^2$$

这是一个步数 N 和无量纲约化总位移之间的关系式, N 相当于图形包含的单元数扩大的倍数, R/b 相当于测量尺寸 ε 缩小引起图形放大的倍数, 作 $\ln N - \ln(R/b)$ 曲线, 得到的斜率为 2, 因此布朗运动的分维为 2. 以上推导适合于一维、二维、三维以至高维空间, 也就是说, 在任何空间中随机行走的分维都是 2. 从这个例子还可以看到, 分维不排斥整数.

2. 二维随机生长图形

图 13.5 是著名的扩散限制聚集 (DLA) 模型[2] 给出的二维随机生长图形, 计算这一类图形分维的方法将在下一节中具体介绍. 图形的形成过程如下：先在二维正方格子的中心放上一个粒子作为核心, 再在远处随机产生一个粒子并让它做随机的扩散运动, 一旦它进到核心的最近邻位置就停下成为两个粒子组成的核心. 此后在远处不断产生新的粒子重复上述过程, 直到成千上万个粒子聚集成图 13.5 那样的图形.

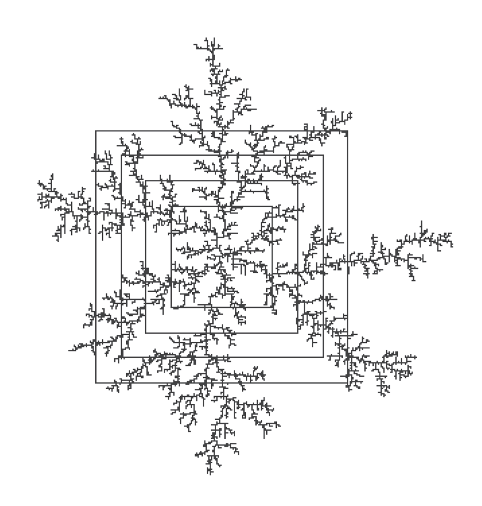


图 13.5　DLA 生长图形和计算分维的 Sandbox 法

图 13.6 是 Au/a-Ge(a-Ge：非晶 Ge) 双层膜在 100°C 退火 60min(a)、100°C 退火 70min(b) 和 120°C 退火 40min(c) 后出现的分形晶化的透射电镜照片 (随机分形)[3,4], 不同厚度比 Al/a-Ge 双层膜在不同温度下退火后出现的分形晶化的系列透射电镜照片见文献 [5].

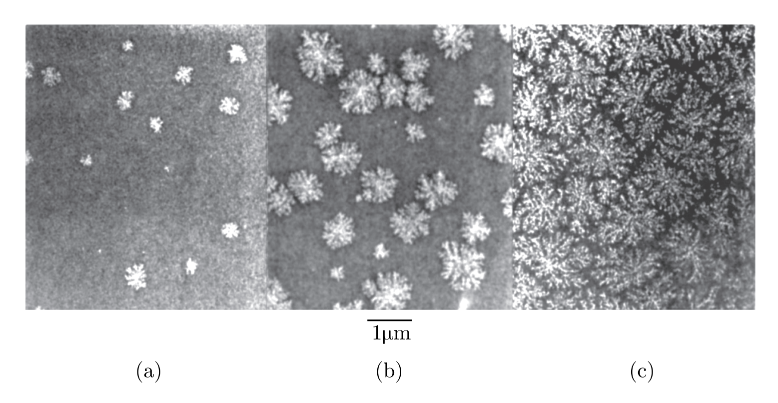


图 13.6　Au/a-Ge 膜在 100°C 退火 60min(a), 100°C 退火 70min(b) 和 120°C 退火 40min(c) 后出现的晶化照片

13.1.4　随机分形维数的测定

随机分形只具有统计意义下的自相似性. 目前测定随机分形维数的方法很多, 这里介绍二维随机分形图形的两种常用的测定方法：盒计数法和 Sandbox 法. 这些方法在一维和三维情况下也适用.

1. 盒计数法

这种方法的示意图见图 13.7. 将尺寸为 ε=1/4 和 1/8 的网格覆盖在分形图形 [图 13.6(b)] 上, 计数网格中有图形像素 (不管有多少像素) 的数目 $N(1/4)$ 和 $N(1/8)$. 不断改变网格尺寸继续计数含图形像素的网格数 N, 直至最小的像素为止 (如 ε 从 1 到 1/512). 将一系列 N、ε 数据作 $\ln N-\ln(1/\varepsilon)$ 图, 常常会得到一条直线, 它说明 N 和 ε 有如下关系

$$N \sim (1/\varepsilon)^D$$

即此直线的斜率 D 是图形的分维.

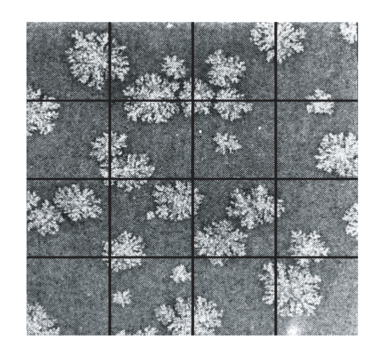
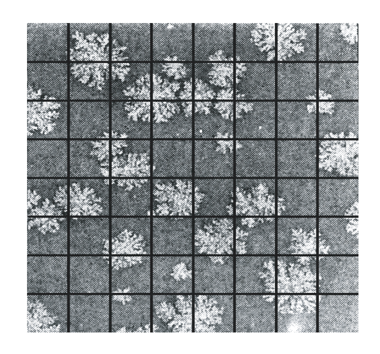



图 13.7　盒计数法计算分维

如果图形是规则的实心图形, 则用上述方法在 ε 远远小于图形最大尺寸的范围内有 $N \sim (1/\varepsilon)^2$ 的关系 (网格尺寸缩小 1 倍, N 增至 4 倍). 分形图形有很多缺损部分, 网格尺寸缩小 1 倍, N 增大不到 4 倍, 因此分形图形的斜率不那么陡, 即 $D < 2$.

如果 $\ln N - \ln(1/\varepsilon)$ 图上只有一部分是直线时, 则此图形的自相似性 (标度不变性) 只存在于直线部分的测度范围内. 实际的分形和理想的规则分形不同, 它只存在于有限的范围之内.

盒计数法也适用于一维和三维的随机分形. 对一维空间中的分形, 用等分的直线段测量; 对三维空间中的分形, 我们用等分成小立方体的三维网络进行测量.

2. Sandbox 法

Sandbox 法 (图 13.5) 是将一系列尺寸 r 不断增大的方框 (或圆) 覆盖到分形图形上, 计数不同方框 (或圆) 中像素数 N, 在 $\ln N - \ln r$ 坐标上如有直线部分, 则在此范围内存在 $N \sim r^D$, 直线部分的斜率即分形维数 D. Sandbox 法也可以应用于一维和三维空间或更高维空间中的分形.

有文献报道, 如果将方框 (或圆) 内图形的质心和方框中心 (或圆心) 重合, 得到的 $\ln N$ 和 $\ln r$ 关系的相关性更好. 但是这要增加许多计算工作量, 因此一般将方框中心 (或圆心) 固定, 例如将生长中心选为方框中心.

显然, 上述方框 (或圆) 的最大尺寸应适当小于图形的最大尺寸, 因为当方框接近图形最大尺寸时, 计数得到的 N 值逐渐趋向饱和 (达到最大尺寸后, N 不再变化). 最大方框 (或圆) 的尺寸一般限于回转半径之内. 回转半径 R_g 的定义是

$$R_\mathrm{g}^2 = \sum r_i^2 / N' \quad (i = 1, 2, 3, \cdots, N')$$

这里的 r_i 是像素 i 至分形中心的距离, i 遍及所有像素 (从 1 到 N').

Sandbox 法适用于单个分形图形, 如 DLA 模型生长得到的图形. 在计算机模拟 DLA 生长过程中可以随时测定生长过程中图形的分维.

13.1.5　标度不变性

自相似性或标度不变性在数学上可表示为

$$f(\lambda r) = \lambda^m f(r)$$

即把 r 扩大为 λr 后, 新的函数增大为原函数的 λ^m 倍, 这就是所谓的标度因子. 满足这一性质的简单函数是幂函数

$$f(r) \sim r^m$$

对于规则分形, 测度扩大的倍数 λ 取间断的值.

其他形式的函数, 如指数函数、高斯函数等, 就不具有这种标度不变性. 改变它们的标度后新函数和原先的函数没有简单关系. 这些函数包含有一个特征长度, 在此范围内它们衰减很快. 幂函数没有这种特征长度, 它不仅衰减慢, 而且在不同层次 (如上一个数量级和下一个数量级) 以同样的比例衰减. 这就是说它具有标度不变性, 或标度变换下的不变性.

显然, 幂函数的标度不变性可以扩展到无限多个数量级, 取间断值的规则分形的测度变化也是无限的. 但是实验得到的随机分形的标度不变性常常是很有限的, 如 D. Avnir 等在 Science 上的文章[6] 指出, 根据 1990~1996 七年间在 Phys. Rev. A 到 E 和 Phys. Rev. Lett. 上发表的 96 篇实验分形论文结果的统计[7], 幂函数适用的范围 [即 $\ln N-\ln(1/\varepsilon)$ 曲线的线性范围] 集中围绕在 1.3 个数量级上下 (绝大多数处于 0.5~2.0 个数量级). 这里的原因是标度不变性的上限受到整个图形尺寸的限制, 标度不变性的下限受到图形最小像素的限制 (如作为像素的原子、分子、分形图形的枝叉宽度等).

13.2 多 重 分 形

在随机分形的简单分维的测定中我们经常利用盒计数法. 这个方法有它的不够细致的地方, 因为它认为, 只要盒内有图形的像素, 这个盒子就被计数进来, 而不考虑盒子内像素的多少, 这样得到的分维就必然失去许多信息. 多重分形考虑盒子内像素数或其他物理量的差别, 归一化后得到一个概率分布的集, 再用一个多重分形谱进行描述, 得到的结果包含了许多被简单分形忽略的信息.

13.2.1 规则的多重分形谱

上述简单规则分形中各组成部分 (如 Cantor 集中的线段) 是全同的 (例如各线段具有相同的质量), 规则多重分形各组成部分可以各不相同, 它们可以具有某一物理量的不同概率, 如图 13.8(a) 是一种质量分布不均匀的 Cantor 集 (二分集), 每操作一次, 将原有线段三等分并舍去中间 1/3 段后, 余下两段的质量分布概率分别为 p 和 $1-p$, 即生成元是 $p/0/1-p$ 分布 (表 13.1 中 $1-p$=0.6, p=0.4); 接着再在两个 1/3 线段内作一次类似的操作, 这样四个线段的质量分布概率有三种 (在图 13.8 中用不同的高度表示), 最左边线段对应于 p^2, 因为在两次操作中它都取 p; 中间两段对应于 $p(1-p)$, 这是一次取 p、一次取 $1-p$ 的结果; 最右边线段对应于 $(1-p)^2$, 它是两次操作都取 $1-p$ 后得到的. 这样操作 k 次后 (或一代一代生成到 k 代后), 总线段数有 2^k 个, 每个线段的尺寸 $\varepsilon=(1/3)^k$, 其质量分布概率分别为 $P_i(\varepsilon)=p^m(1-p)^{k-m}$, $m=0,1,2,3,\cdots,k$. 具有相同概率的线段数分别为

$N(P_i)=k!/[m!(k-m)!]$. P_i 和 $N(P_i)$ 形成一个集 (整个集应该延伸到 $k=\infty$), 表 13.1 中以 $p=0.4$ 为例列出了 $k=0,1,2,3,4$ 时的质量分布概率形成的集, 其中 P 为概率的值, N 为具有相同概率的线段数目. 在图 13.8 中用若干不同高度的线段表示了这个集最初的形成.

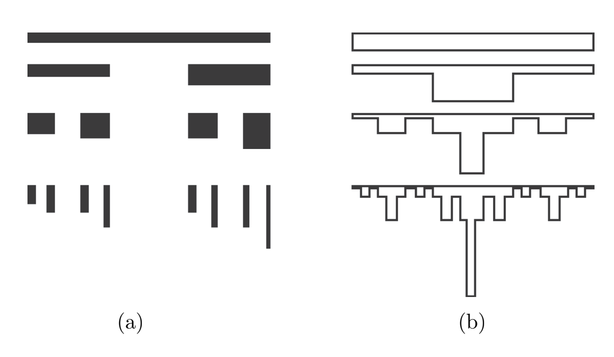


图 13.8　两种质量分布不均匀的 Cantor 集：(a) 二分集 $p/0/1-p$ 分布; (b) 三分集 $p/1-2p/p$ 分布

可以把全部无限多个概率分布 $P_i(\varepsilon)$ 组成的集划分为一系列子集, 即按 $P_i(\varepsilon)$ 的大小划分为满足下面的幂函数的子集

$$P_i(\varepsilon)\propto\varepsilon^{\alpha} \tag{13.2}$$

这里的 α 是奇异指数. 如表 13.1 中的最大概率子集 (0.6^0, 0.6^1, 0.6^2, 0.6^3, $\cdots$) 可以表示为

$$P_i(\varepsilon)\propto\varepsilon^{0.46}$$

因为 $\varepsilon=(1/3)^k<1$, 这里的 α=0.46 是许许多多 α 中的最小值, 即最小 α 对应最大概率子集. 类似地最小概率子集 (0.4^0, 0.4^1, 0.4^2, 0.4^3, $\cdots$) 可以表示为

$$P_i(\varepsilon)\propto\varepsilon^{0.83}$$

这里的 α=0.83 是 α 的最大值, 即最大 α 对应最小概率子集.

这两个子集在各个测量尺寸 ε 下 P 相同的单元个数 N 都是 1, 因此根据单元个数 $N(\varepsilon)$ 和 ε 的关系

$$N(\varepsilon)\propto\varepsilon^{-f(\alpha)} \tag{13.3}$$

可以得到两个子集的 $f(\alpha)$ 都是 0, 这里的 $f(\alpha)$ 和简单分形中的豪斯道夫维数 D 有相同的关系式和相同的意义, 因此它们是两个 (最大和最小) 子集的分形维数.

还可以举出一个 $N(\varepsilon)$ 最大的子集 ($0.4^0\times0.6^0$, $0.4^1\times0.6^1$, $0.4^2\times0.6^2$, $0.4^3\times0.6^3,\cdots$), 它们的单元数 $N(1)$, $N(1/9)$, $N(1/81)$, $N(1/729)$, $\cdots$ 分别是 1, 2, 6,

20, $\cdots$. 当 ε 趋向无限小时可以从 $\ln N(\varepsilon)-\ln\varepsilon$ 曲线的斜率得到 $f(\alpha)$=0.63, 相应的 α=0.65, 这就是说, α=0.65 的子集的分形维数是 0.63. 由于这个子集的 N 最大, 我们可以把它称为最或然子集.

图 13.8(b) 是另一种一维质量分布不均匀的 Cantor 集 (三分集). 与图 13.8(a) 不同的是, 每操作一次, 左右两边的质量分布概率相等 (都为 p), 中间线段的质量分布概率为 $1-2p$, 即生成元是 $p/1-2p/p$ 分布. 从图中可以看出, 操作两次后原线段分为九条小线段, 它们的质量分布概率可以用三种不同的高度来表示, 最低的一种对应 p^2(设 $1-2p>p$), 最高的一种对应于 $(1-2p)^2$, 中间高度的质量分布概率为 $p\times(1-2\text{p})$. 具有 p^2 和 $p\times(1-2p)$ 数值的线段各有四个, 而具有 $(1-2p)^2$ 数值的只有中间一个. 这样操作 k 次后 (或一代一代生成到 k 代后), 总线段数有 3^k 个, 质量概率也形成一个分布 $\{P_i\}:P_i=p^m(1-2p)^{k-m}$, 相应的 P_i 的区间数为 $N(P_i)=2^m k!/[m!(k-m)!]$. 表 13.1 中以 p=0.2 为例列出了 k=0, 1, 2, 3, 4 时三分集的质量分布概率 P 及相应的 N.

表 13.1 两种一维多重分形 Cantor 集

ε	二分集	三分集
1	P: 1.0 N: 1	P: 1.0 N: 1
1/3	P: 0.6 0.4 N: 1 1	P: 0.6 0.2 N: 1 2
$1/3^2$	P : 0.6^2 0.6×0.4 0.4^2 N : 1 2 1	P : 0.6^2 0.6×0.2 0.2^2 N : 1 4 4
$1/3^3$	P : 0.6^3 $0.6^2\times0.4$ 0.6×0.4^2 0.4^3 N : 1 3 3 1	P : 0.6^3 $0.6^2\times0.2$ 0.6×0.2^2 0.2^3 N : 1 6 12 8
$1/3^4$	P : 0.6^4 $0.6^3\times0.4$ $0.6^2\times0.4^2$ N : 1 4 6 P : 0.6×0.4^3 0.4^4 N : 4 1	P : 0.6^4 $0.6^3\times0.2$ $0.6^2\times0.2^2$ N : 1 8 24 P : 0.6×0.2^3 0.2^4 N : 32 16

表 13.1 中三分集的最大概率子集和二分集一样, 两者都是 (0.6^0, 0.6^1, 0.6^2, 0.6^3, $\cdots$), 因此 α 也是 0.46, 但三分集的最小概率子集 (0.2^0, 0.2^1, 0.2^2, 0.2^3, $\cdots$) 比二分集的最小概率子集小, 相应的 α=1.47, 比二分集最小概率子集 (0.4^0, 0.4^1, 0.4^2, 0.4^3, $\cdots$) 的 α=0.83 大.

三分集的最小概率子集的 N 随 ε 的下降而以 2^k 的速度增大, 因此根据单元个数 $N(\varepsilon)$ 和 ε 的关系得到这个子集的 $f(\alpha)$ 是 0.63, 比表中二分集的最小概率子集的 $f(\alpha)$=0 大.

整个集包含无限多个 P 和 N, 因此它可以划分成无限多个子集, 每个子集有各自的 α 和 f(α), 它们形成一个多重分形谱 $f(\alpha)-\alpha$.

13.2.2 多重分形谱 $f(\alpha)$ 的统计物理计算公式[1]

统计物理给出了规则多重分形谱和随机多重分形谱的计算方法, 这个方法看起来复杂, 实际上并不难掌握. 它首先定义一个配分函数 $\chi_q(\varepsilon)$, 对概率用 q 次方进行加权求和, 其数学表达式为

$$\chi_q(\varepsilon) \equiv \sum P(\varepsilon)^q = \varepsilon^{\tau(q)} \tag{13.4}$$

如果上式最后的等式成立, 即配分函数和 ε 有幂函数关系, 则可以从 $\ln\chi_q$−$\ln\varepsilon$ 曲线的斜率得到

$$\tau(q) = \ln\chi_q(\varepsilon)/\ln\varepsilon \quad (\varepsilon\to 0) \tag{13.5}$$

一般把 $\tau(q)$ 称为质量指数. 由以下定义可以从 $\tau(q)$ 得到广义分形维数 D_q 为

$$D_q = \tau(q)/(q-1) \tag{13.6}$$

当权重因子 $q=0$ 时, $\chi_q(\varepsilon)$ 中的 $P(\varepsilon)^0$ 均为 1(不管 P 的大小都有相同的贡献), 即

$$\begin{aligned}\chi_0(\varepsilon) &= N(\varepsilon)\sim\varepsilon^{-D}\\ D_0 &= -\tau(0)\end{aligned} \tag{13.7}$$

这表明 $q = 0$ 时, χ_0 反映的是研究对象的空间几何性质, 与物理量的不均匀分布无关, 这样得到的 D_0 正是普通的豪斯道夫维数; 当 $q = 1$ 时由 (13.4) 式得到 $\chi_1(\varepsilon)=\sum P_i\equiv 1$, 由此得出 $\tau(1)=0$, 这时的广义分形维数 D_1 称为信息维数, 由于此时 $D_1=0/0$, 需要利用洛必达法则由 (13.5) 式得到

$$D_1 = \sum P_i\ln P_i/\ln\varepsilon \quad (\varepsilon\to 0) \tag{13.8}$$

这里的 $P_i\ln P_i$ 相当于系统的负熵, 也就是系统的信息熵, 所以 D_1 称为信息维数. 如果 $q\gg 1$ 时, 在 $\sum P_i^q$ 的求和中大概率子集将起主要作用; $q\ll -1$ 时, 在 $\sum P_i^q$ 的求和中小概率子集将起主要作用. 所以通过加权的处理, 就可以把一个分形集内部的结构进行精细的研究.

对 $\tau(q)$, q 作勒让德变换就可以得到多重分形谱 $f(\alpha)$, 其具体公式如下：

$$\alpha = \mathrm{d}\tau(q)/\mathrm{d}q \tag{13.9}$$

$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q) \tag{13.10}$$

图 13.9(a), (b) 中分别画出了 Cantor 二分集 (p=0.4) 和三分集 (p=0.2) 时 $\ln\chi$ 随 $\ln\varepsilon$ 的变化. 可见, 无论是 $q>0$ 还是 $q<0$, 所有 ε 区间上的曲线都是直线, 这些直线可以向更小的 ε 无限延伸下去, 表现出理想的标度不变性.

图 13.9(c) 是 Cantor 二分集的多重分形谱, (d) 是 Cantor 三分集的多重分形谱. 可以看出, 图 13.9(c) 所示的二分集的多重分形谱是钟形曲线, α 最小和 α 最大时 $f(\alpha)$ 都降为 0, $f(\alpha)$ 的最大值为 0.63. 生成元由 0.4/0/0.6 变成 0.2/0/0.8 时曲线钟罩尺寸变大 (由图中的虚线曲线变为实线曲线). 图 13.9(d) 所示的三分集的 $f(\alpha)$ 曲线呈钩状, 并且 $p < (1-2p)$ 即 $p < 1/3$ 时呈向右的钩状 (图中的实线曲线), $p > (1-2p)$ 即 $p > 1/3$ 呈向左的虚线钩状曲线, $f(\alpha)$ 的最大值为 1. 由图可见, 由于 (0.4/0.2/0.4) 生成元引起的概率分布比 (0.2/0.6/0.2) 更均匀些, 其多重分形谱的宽度显著减小. 钩状曲线向左是因为最大概率子集 (α 最小) 的 N 不断随 ε 下降而以 2^k 的速度增大, 钩状曲线向右是因为最小概率子集 (α 最大) 的 N 不断随 ε 下降而以 2^k 的速度增大, 由于 ε 每减小 1/3 倍, N 增为 2 倍, 所以这两种极限的子集的 $f(\alpha)$ 都是 0.63.

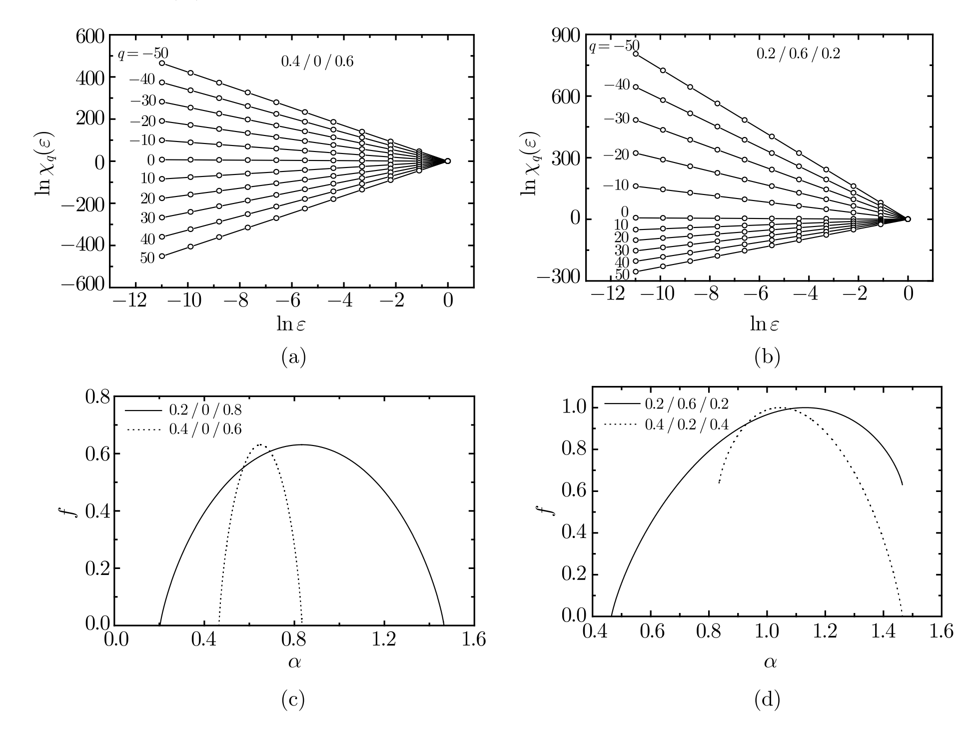


图 13.9　$\ln\chi$ 随 $\ln\varepsilon$ 的变化：(a) Cantor 二分集 (p=0.4); (b) Cantor 三分集 (p=0.2); (c) Cantor 二分集的多重分形谱; (d) Cantor 三分集的多重分形谱

由此可见, 典型的多重分形谱既可以是钟状的也可以是钩状的. 一维时 $f(\alpha)$ 的最大值为 1[$P(\varepsilon)$ 分布在所有区间] 或小于 1[$P(\varepsilon)$ 分布在间断的区间]. 类似地, 二维空间的概率集或三维空间的概率集 $f(\alpha)$ 最大值可以分别为 2 或 3. 以上的规则多重分形谱可以由解析式求得[6].

13.2.3　随机多重分形谱 $f(\alpha)$ 的计算

随机分形的多重分形谱一般都是通过计算机用盒计数法求出不均匀分布物理量的概率分布, 再借助于统计物理的有关公式 (13.4), (13.5), (13.9), (13.10) 进行数值求解. 下面我们分别从一维、二维和三维情形分别说明如何用盒计数法先求得概率集, 再进行多重分形谱的计算, 并讨论局部消除随机多重分形谱异常部分的方法.

1. 一维曲线

以一维高度分布曲线为例, 图 13.10 是原子力显微镜在薄膜表面一个方向扫描得到的粗糙曲线, 由 512 个像素的高度值组成, 对应薄膜表面 3μm 的长度. 为研究此一维曲线的高度分布, 可将曲线沿 x 方向划分为许多尺寸为 $\varepsilon(\varepsilon<1)$ 的一维小盒子, 图 13.10(a), (b) 分别是 $\varepsilon=1/4$ 和 $\varepsilon=1/8$ 的示意图, 设 $S_i(\varepsilon)$ 为盒子尺寸为 ε 时第 i 个小盒子内所有像素的高度之和, 则第 i 个小盒子内的平均高度分布概率可表示为

$$P_i(\varepsilon)=S_i(\varepsilon)/\sum S_i(\varepsilon)$$

其中 $\sum S_i(\varepsilon)$ 是全部像素上的高度之和.

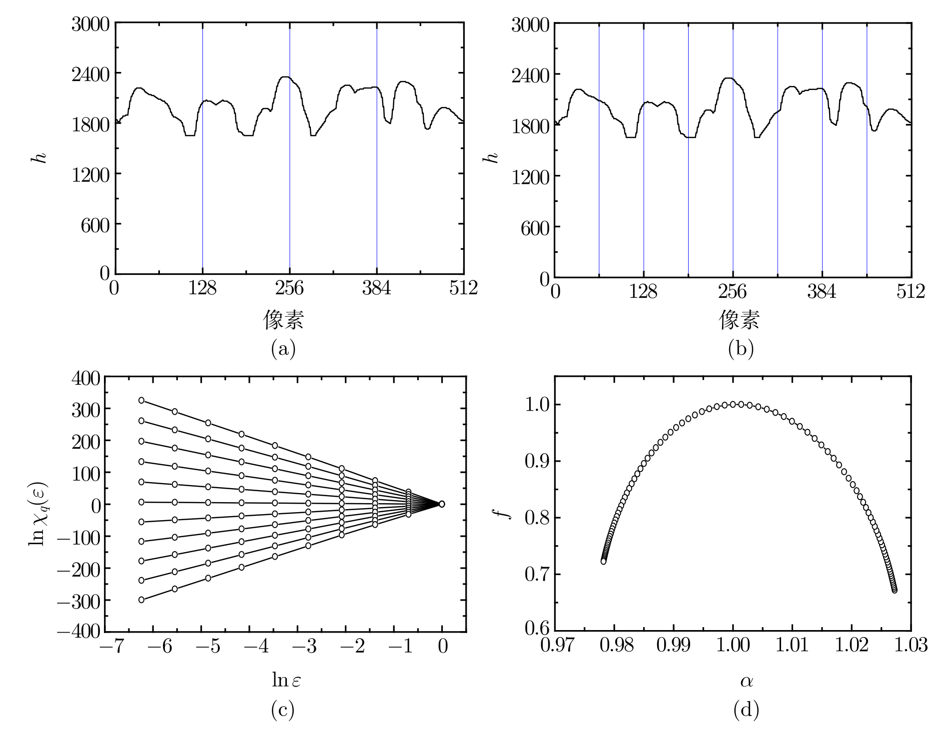


图 13.10　一维高度分布曲线盒计数法示意图: (a) $\varepsilon=1/4$, (b) $\varepsilon=1/8$, (c) $\ln\chi_q(\varepsilon)-\ln\varepsilon$ 曲线, (d) $f(\alpha)$ 谱

首先由 $P_i(\varepsilon)$ 求配分函数 $\chi_q(\varepsilon)$, 计算中令 $\varepsilon=n/N$(n 可被 N 整除, 如 $N=512$ 时, n 可取 $1,2,4,8,16,32,64,128,512$), 选取适当的 q 取值范围 [这里取 q 为 $(-50,50)$ 之间的所有整数], 得到相应的 $\ln\chi_q(\varepsilon)-\ln\varepsilon$ 曲线, 如果 $\ln\chi_q(\varepsilon)$ 随 $\ln\varepsilon$ 的变化有较好的线性关系, 说明此一维高度分布属于多重分形. $\ln\chi_q(\varepsilon)-\ln\varepsilon$ 曲线的斜率就是 $\tau(q)$, 从 $\tau(q)$ 中可以利用 (13.9)~(13.10) 式计算出多重分形谱 $f(\alpha)$. 图 13.10(c) 和 (d) 是一维高度分布曲线的 $\ln\chi_q(\varepsilon)-\ln\varepsilon$ 和 $f(\alpha)$ 曲线. 这里 ε 最小取到 1/512, 因为像素的最小单位只能是为 1 的整数而不能细分为小于 1 的小数. 从图 13.10(c) 中可以看出, 在所取的所有 ε 变化的区间上 $\ln\chi_q(\varepsilon)$ 与 $\ln\varepsilon$ 都有很好的线性关系, 表明满足标度不变性, 并且标度不变性的范围达三个数量级. 从图 13.10(d) 可见多重分形谱略呈向左的钩状, 说明最大概率子集中单元数目超过最小概率子集中的单元数目, 从图中还可见 $f(\alpha)$ 的最大值为 1, 这是因为所有像素上都有不等于 0 的概率.

2. 二维情形

对 Au/a-Ge 双层膜退火后的分形晶化的二维图形也可以求出多重分形谱. 首先利用扫描仪将实验所得照片输入计算机, 如果照片是灰度图像, 则先要对其进行二值化处理, 即把灰度图转换成黑白二色图. 得到了二值化图形后, 还要将其转换成数据文件, 最简单的方法是有像素点处用 1 表示, 无像素点处用 0 表示. 然后用盒计数法求概率分布, 即以 $\varepsilon\times\varepsilon(\varepsilon<1)$ 大小的正方格子覆盖图形 [图 13.7(a),(b)], 计算每个方格中属于 "花" 的像素数 n_{ij}, 除以全部 "花" 的总像素数 Σn_{ij}, 就可以得到每个方格中 "花" 占据的概率 $P_{ij}(\varepsilon)$:

$$P_{ij}(\varepsilon)=n_{ij}/\sum n_{ij}$$

图 13.11(a) 是对应于图 13.6(b) 的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线, 可见在 $q\geqslant-1$ 时 $\ln\chi_q-\ln\varepsilon$ 基本上保持为直线, 而 $q<-1$ 时变为曲线并可分为两段, ε 大的区域 (I 区) 斜率绝对值大, ε 小的区域 (II 区) 斜率绝对值小, 也就是不是在所有 ε 范围内都满足标度不变性. 这种异常现象的出现与小概率呈现异常的涨落有关. 由于盒计数中可能出现像素很少的图形碎片, 所以随 ε 的下降可能出现 $P(\varepsilon)$ 的过快减小 [见 (13.4) 式], 从而引起 $q<-1$ 时 χ_q 在一定 ε 范围内 ($\ln\varepsilon$ 在 $-2\sim-4$) 异常增大. 随 ε 的继续下降, 只含一个像素的 $P(\varepsilon)$ 增多, 这是因为像素不能无限细分, 即最小的 $P_{ij}(\varepsilon)=n_{ij}/\sum n_{ij}$ 中的分子始终为 1, 分母中的总像素也始终不变, 此时最小 $P_{ij}(\varepsilon)$ 不随 ε 的减小 ($\ln\varepsilon<-4$) 而继续减小, 于是对应的 $\chi_q(q<-1)$ 值的下降速度开始异常的缓慢 [最小的 $P(\varepsilon)$ 的个数随 ε 的减小可以增大, 但在 χ_q 中的影响较小], 导致 χ_q 值偏小.

局部解决异常部分的一个办法[8] 是忽略一部分很小的 $P(\varepsilon)$, 认为它们是实际

图形中的误差可以忽略. 一般忽略的像素总数小于分形图形总像素的 2, 保证修正后的图形基本上不失真. 经这样处理后的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线族中 [图 13.11(a) 中虚线] 偏高的点降低了, 满足标度规律的 I 区明显拓宽.

图 13.11(b) 是对应图 13.6(a)(b)(c) 三张电子显微镜照片的多重分形谱. 多重分形谱的结果表明退火温度越高, 退火时间越长, 分形谱越窄, 说明晶化区的分布越均匀; 同时 $f(\alpha)_{\max}$ 也不断增大, 表明图形中晶化部分的比例增加了不少.

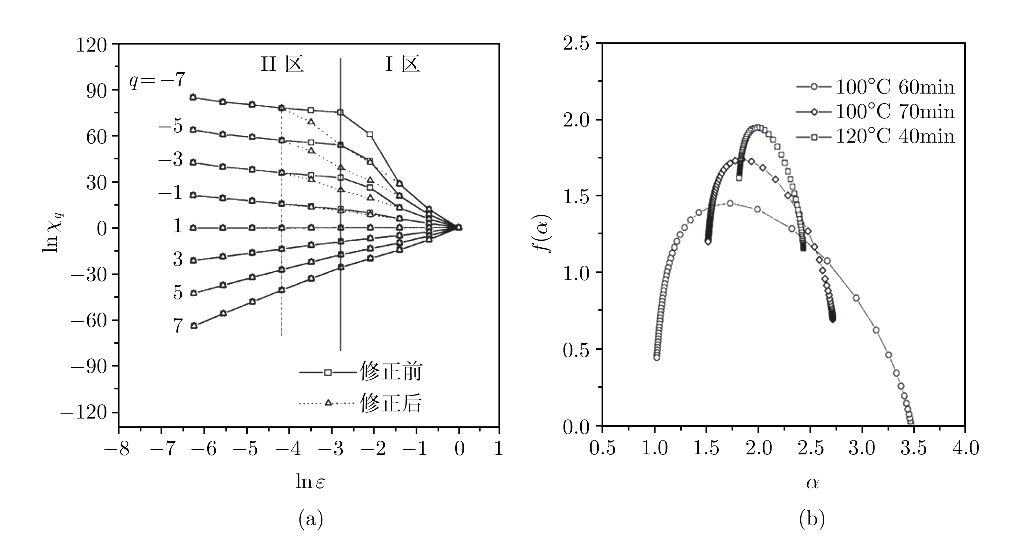


图 13.11　(a) 图 13.6(b) 的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线; (b) 图 13.6(a)(b)(c) 的多重分形谱

还有一些图形中的单体本身并不是分形图形 (如泡状图形), 但它们的总分布具有随机性, 这时也可以借助于多重分形的方法来分析. 得到的多重分形谱的宽度 $\Delta\alpha$ 不断减小, 说明泡状区的分布愈来愈均匀, $f(\alpha)$ 最大值不断增大, 说明图形中泡状区在整个图形中的百分比增加了[8].

3. 薄膜表面的 AFM 图像

图 13.12(a) 是 ZnO 薄膜样品 800°C 退火下表面形貌的原子力显微镜 (AFM) 图像. 它是 $N \times N$ $(N = 512)$ 像素的灰度数字图像, 每一种灰度对应相应的高度, 因此可以通过计算机将原来的灰度数字图像文件转换成以高度表示的每一个像素点的数据文件. 对薄膜表面的高度分布同样可以用二维情形的盒计数法进行多重分形谱的计算, 将 AFM 图像按衬底或薄膜平均表面划分为许多 $\varepsilon \times \varepsilon(\varepsilon \leqslant 1)$ 的小盒子, P_{ij} 为第 (i, j) 个小盒子中的概率.

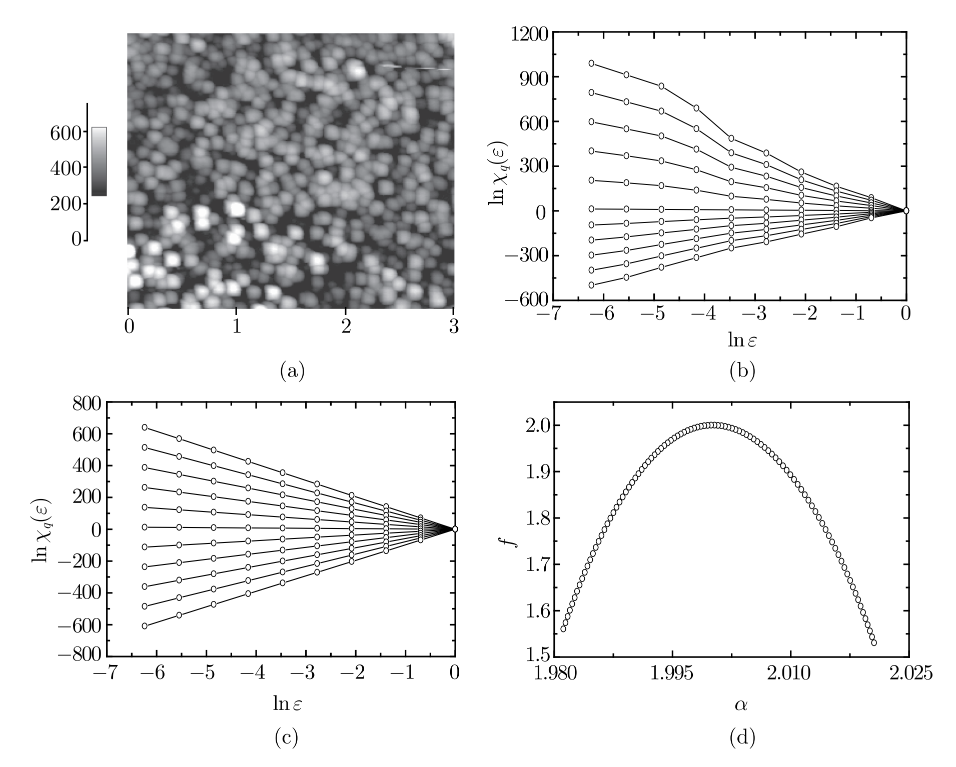


图 13.12 (a)800°C 退火 ZnO 薄膜样品的 AFM 图像, (b) $P_{ij}(\varepsilon)=|h_{ij}-\underline{h}|^2/\sum|h_{ij}-\underline{h}|^2$ 求概率得到的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线; (c) $P_{ij}(\varepsilon)=h_{ij}/\sum h_{ij}$求概率得到的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线; (d) $P_{ij}(\varepsilon)=h_{ij}/\sum h_{ij}$ 求概率得到的多重分形谱

可以有不同的求概率的方法, 如可以类似于求粗糙度的方法, 以薄膜平均表面为基准, 以偏离平均高度的方差值求概率:

$$P_{ij}(\varepsilon)=|h_{ij}-\underline{h}|^2/\sum|h_{ij}-\underline{h}|^2$$

其中 h_{ij} 是第 (i,j) 个盒子内所有像素点的平均高度, $\underline{h}$ 是所有盒子内全部像素点的平均高度.

也可以以薄膜的衬底表面为基准求概率:

$$P_{ij}(\varepsilon)=h_{ij}/\sum h_{ij}$$

将这两种求概率方法计算得到的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 曲线示于图 13.12(b) 和 (c) 中, 可以看出, 前一种求概率方法得到的 $\ln\chi$ 随 $\ln\varepsilon$ 的变化在 $q<0$ 时表现出明显的非线性行为, 表明标度不变性不好; 而后一种方法得到的 $\ln\chi-\ln\varepsilon$ 无论是 $q>0$ 还是 $q<0$, 在所有 ε 范围内都呈线性变化, 表明这种求概率的方法能满足标度不变性. 实际上粒子的沉积过程就是从衬底表面开始生长, 以衬底表面为基准表示出了薄膜的局域

生长概率, 因此这种方法对于不同样品表面粗糙度的比较是可行的. 图 13.12(d) 是后一种方法计算得到的多重分形谱, 可以看出, 多重分形谱 $f(\alpha)$ 的最大值是 2, 这是由于每一像素点都有一定的概率分布 ($P \neq 0$).

4. 三维图形

图 13.13(a) 是用 Monte Carlo 方法模拟的电子从 Si 表面 $(0,0,0)$ 点垂直入射, 在 Si 中引起的二次电子产生点的分布图[9]. 可以用多重分形来描述固体 (Si) 中二次电子产生点的空间分布. 多重分形谱的计算中利用盒计数法计算的具体过程如下.

用一系列边长为 $\varepsilon(\varepsilon < 1)$ 的小立方体构成的立体网覆盖, 每个小立方体内二次电子产生点的数目 N_{ijk}(或总的沉积能量 E_{ijk}) 除以单位边长 (ε=1) 立方体内总的二次电子数 (或总的沉积能量) 就得到这个小立方体内二次电子产生点的分布概率：

$$P_{ijk} = N_{ijk}/\sum N_{ijk}$$

和这些点上沉积能量的分布概率：

$$P'_{ijk} = E_{ijk}/\sum E_{ijk}$$

图 13.13(b) 是 10000 个能量为 1 和 10keV 的电子从 Si 表面 (0, 0, 0) 点垂直入射在 Si 中引起的二次电子产生点的分布 (A) 和这些点上的二次电子能量分布 (B) 的多重分形谱. 可以看出, 多重分形谱呈钩状或钟状, $f(\alpha)$ 的最大值为 3, 并且入射电子能量高时的 $\Delta\alpha$ 大, 表明随着入射能量的增大, 分布 (A) 和 (B) 的不均匀和离散程度增大.

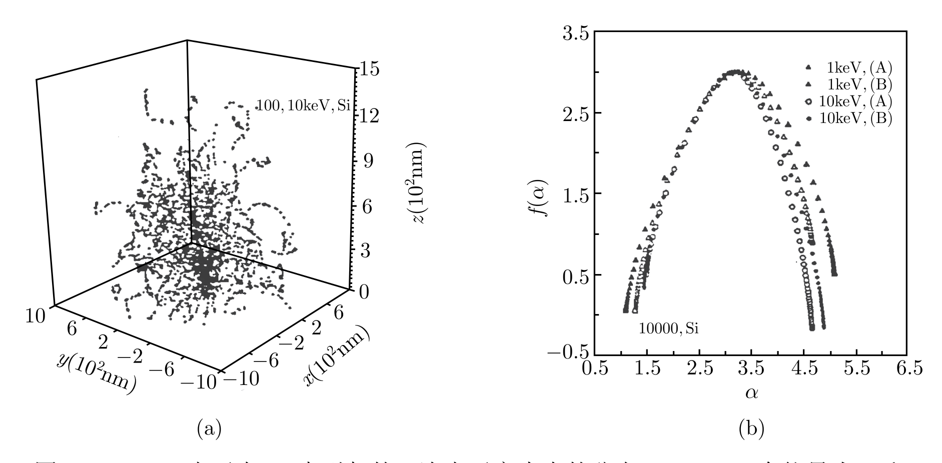


图 13.13　(a) 电子在 Si 中引起的二次电子产生点的分布; (b)10000 个能量为 1 和 10keV 的电子在 Si 中引起的二次电子产生点的分布 (A) 和这些点上的沉积能量分布 (B) 的多重分形谱

从以上例子可以看到: 在不少场合我们会遇到一维、二维、三维空间中物理量的很不均匀的、复杂的、离散的分布, 我们可以用一维、二维、三维的盒子去覆盖这些分布并得到这个物理量的分布概率组成的集. 在不少场合下可以将这个概率集按它们的大小分解成许多随测量尺度 $\varepsilon(<1)$ 而变化的、具有幂函数 ε^{α} 形式的、以 α 为奇异指数的子集, 这些子集中的单元数随 ε 的下降而增大, 具有各自的分维 $f(\alpha)$. $f(\alpha)$ 用来表示具有相同概率的单元数随 ε 减小而增大的快慢, $f(\alpha)$ 越大, 单元数增加得越快.

用统计物理的公式可以得到规则和随机分形的概率集的配分函数, 它用概率的 q 次方作为权重将不同大小的子集区分开来. 在不少场合下配分函数在一定范围内 (规则分形则在无限范围内) 具有 $\varepsilon^{\tau(q)}$ 形式的标度不变性. 由 $\tau(q)$ 可以得到广义分维 D_q 并经勒让德变换得到多重分形谱 $f(\alpha)$. 多重分形谱的参数 $\alpha_{\max}$、$f(\alpha_{\max})$ 反映的是概率最小子集的性质, $\alpha_{\min}$ 、$f(\alpha_{\min})$ 反映的是概率最大子集的性质, $f(\alpha)_{\max}$ 和相应的 α_0 反映的是最或然子集的性质. 多重分形谱的宽度 $\alpha_{\max}-\alpha_{\min}(\Delta\alpha)$ 反映了概率分布范围的大小. 概率分布越不均匀, 相应的 $f(\alpha)$ 曲线越宽, 即 $\Delta\alpha$ 值越大. 物理量在空间内具有随机分布的许多实际问题中, 借助于多重分形谱的计算, 可以实现物理量不均匀分布的定量表征.

13.3 薄膜中的一些分形现象

除了上一节分形维数计算中的一些例子之外, 在一些非平衡的薄膜过程中, 经常会出现分形现象, 得到各种多枝叉的二维图形或粗糙的表面形貌. 首先要判断它是否分形, 即是否在一定范围内存在标度不变性, 如果它们属于分形就可以用分维对它们进行定量表征. 同时我们可以对这些薄膜过程进行计算机模拟, 得到的图形的分维如果和实验图形定量上相符, 就说明模拟中使用的模型比较正确. 这就是说, 分形理论不仅帮助我们对复杂图形进行定量表征, 由它得到的定量结果还可以帮助我们判断设想的薄膜过程的正确性.

13.3.1 薄膜生长初期的分形

在第十章 10.1 节已经介绍了不少超高真空 STM 获得的金属薄膜生长最初阶段的分形图形, 这些图形是在低温 (几十开) 下形成的, 这时增原子可以在金属单晶表面比较充分地扩散, 但已不能沿团簇边缘扩散 (因为其激活能比表面扩散激活能高), 因此这样的薄膜过程和 DLA 模型的假设很一致. 计算机模拟中产生的粒子相当于从气相到衬底的原子, 粒子在计算机的点阵上的随机行走相当于原子在衬底表面上的扩散. 但是, 蒸发的原子和溅射出来的原子的能量分别为 0.1eV 和 1eV 的

量级, 比低温下表面原子的热运动能高二三个量级, 因此刚到达衬底的原子在衬底上的运动步长可以超过 DLA 模型中的一个点阵常数, 甚至可以攀越和弹跳[10,11], 因此可以对 DLA 模型进行修正. 增大每次扩散的步长后图形的枝叉变粗、分叉减少, 相应的分维增大. 但是, 只要温度较低, 沉积原子的能量会很快耗散, 使沉积原子能量的影响在低温衬底条件下不大. 最近的一些分子动力学模拟计算也说明了这一点.

考虑原子有一定概率沿团簇边缘扩散后图形的枝叉也变粗, 相应的分维也有所增大. 这些因素使金属初期低温生长的图形枝叉比 DLA 图形的枝叉有所展宽. 此外, 实际的生长过程是多中心生长, 在模拟计算中考虑这个因素后可以得到多个多枝叉的图形[12].

由此可见, DLA 模型是金属薄膜低温外延生长初期过程的很好的近似, 但是要得到和实际过程更接近的结果, 还需要考虑更多的因素, 以便和超高真空 STM 获得的金属薄膜生长最初阶段的图形进行对比.

在超高真空 STM 获得金属薄膜低温生长最初阶段的分形图形之前, 1985 年 Elam 等首先利用电子显微镜获得了溅射 $NbGe_2$ 薄膜中出现的分维为1.7 的分形图形, 薄膜沉积在 840°C 的石英衬底上, 厚度 200~500nm, 这说明在准二维过程中也可以出现分形.

13.3.2 非晶态薄膜中的分形晶化

金属膜和非晶态半导体膜的接触可以使后者的晶化温度显著降低, 例如孤立的非晶 Ge 膜的晶化温度为 400°C, 而 Au/a-Ge(a 表示非晶态) 双层膜中 a-Ge 的晶化温度可以降至 100°C; a-Si 也是如此, 它和金属接触后晶化温度也可从 700°C 降至 400°C 或更低, 这种现象被称为金属诱导晶化. 在金属诱导晶化的过程中常常出现多枝叉的图形, 实际上这些图形在 1970 年代就在文献中出现, 但当时材料科学家还不知道分形, 因而没有应用分形理论进行分析.

段建中等[13] 在 Pd/a-Si 双层膜中观察到不同 Pd 含量对 a-Si 晶化的影响. 侯建国等[14] 研究了退火温度对 Au/a-Ge 晶化分形的影响. Au/a-Ge 在 100°C 退火后的 TEM 图像见图 13.14 , 图 (a) 中有三种衬度：白色分形区、黑色周边区和灰色基体区. 灰色基体区的电子衍射图见图 (b), 其中有明显的 Au 多晶环、内圈有模糊的非晶 Ge 环. 白色分形区的电子衍射图见图 (c), 内圈非晶 Ge 环已转化为分散的衍射斑, 说明 Ge 已晶化为较大的晶粒.

X 射线能谱微区成分分析得出的 100°C 退火 Au/a-Ge 样品结果见表 13.2, Au 和 Ge 的特征 X 谱线强度分别用 AuMα 和 GeLα 的值, 单位是每秒计数 cps.

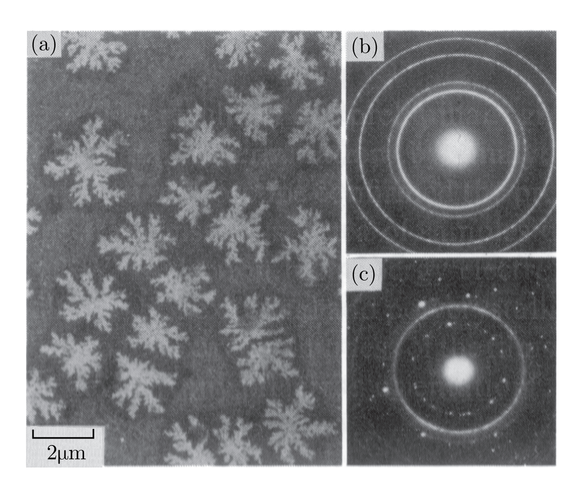


图 13.14 Au/a-Ge100°C 退火后的 TEM 图像：(a) 白色分形区、黑色周边区和灰色基体区；(b) 基体区的电子衍射图；(c) 分形区的电子衍射图

表 13.2 Au/a-Ge 样品的 X 射线能谱分析结果

灰色基体区		黑色周边区		白色分形区	
AuMα	GeLα	AuMα	GeLα	AuMα	GeLα
33.9	6.40	51.4	2.10	21.6	8.30

由以上数据可见, 和退火后基本上未变的灰色基体区的 AuMα 和 GeLα 强度相比, 黑色周边区的 Au 显著增多, Ge 显著减少, 而白色分形区的 Au 显著减少, Ge 显著增多. 这说明 Au 诱导 Ge 晶化过程中 Ge 向分形区横向集中, 而 Au 被横向排挤到周边区. 从分形区的电子衍射图可见 Ge 已同时晶化为较大的晶粒 (长大得比 Au 快).

李伯泉等[5] 系统地观察了不同厚度的 Al/a-Ge 双层膜 (Al/Ge 厚度为：70/20~25/50nm/nm) 在 200~350°C 退火后出现的分形的电子显微镜图形 (图 13.15). 这些样品的电子衍射和 X 射线能谱微区成分分析得出：图 13.15 中黑色分形区主要由多晶 Ge 组成, 白色基体区主要由 Al 多晶组成. 李伯泉等[5] 在 350°C 退火的样品中也常发现几个多晶分形汇集到一个带有弯曲轮廓的单晶 Ge 片 (尺寸达到几个微米), 见图 13.16, 显然这些单晶 Ge 片增多后, 可以为后续半导体器件的制备提供更良好的条件.

图 13.14 和图 13.15 分形区的衬度分别为白色和黑色的原因是：图 13.14 分形区主要元素 Ge 的原子序数小于基体区的 Au, 而图 13.15 分形区主要元素 Ge 的原子序数大于基体区的 Al. 两者都来源于原子序数衬度 (原子序数愈大, 原子对电子的散射愈显著, 透射的电子数愈少, 图形衬度为黑色).

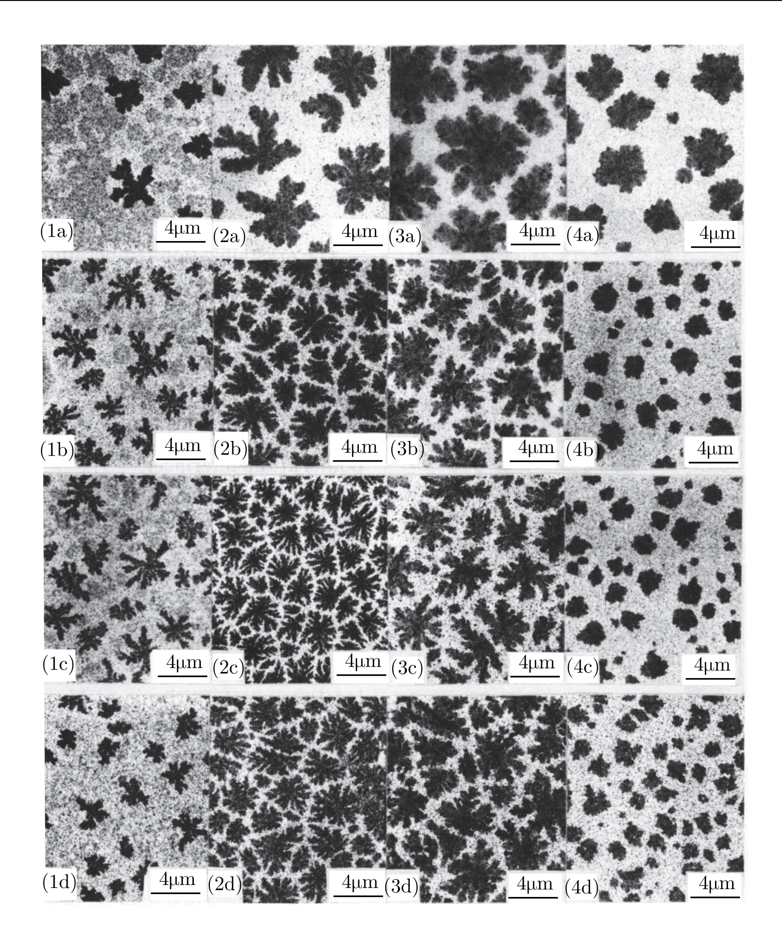


图 13.15　Al/a-Ge 样品的 TEM 图像, 退火温度：200°C(a), 250°C(b), 300°C(c), 350°C(d); Al/Ge 厚度：样品 1：70/20, 2：50/35, 3：40/40, 4：30/45(nm/nm)

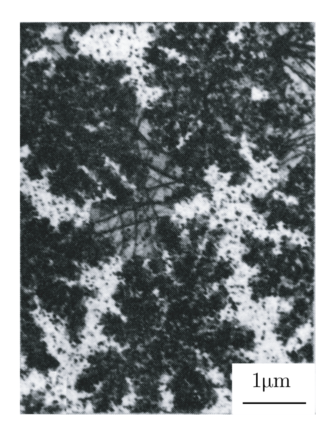


图 13.16　Al/Ge 样品 2 在 350°C 退火出现带消光轮廓的 Ge 单晶片

上述金属诱导晶化过程和气相沉积过程不同, 这里不需要原子的长程扩散, 因为晶化成核的原子到处都有. 根据这些事实, 我们提出了随机逐次成核长大机制, 认为晶化热很快向四周传播, 在上一代核的周围随机地触发下一代核, 计算机模拟结果和观察到的图形相符. 成核后两种原子的互扩散是由成核长大过程决定的, 形成晶化图样的驱动力除了晶化潜热外, 还有第一章 1.9 节所指出的界面能的降低.

Radnoczi 等[15] 观察到非晶 $GeSe_2$ 膜在 220°C 晶化后出现的分形. 非晶态膜是在 Ta 舟上蒸发 $GeSe_2$ 多晶到铜网上的 C 膜后形成的, 晶化从铜网边缘开始, 分形只在局部地区中出现, 分维是 1.69~1.73. 他们认为分形是在 Se 富集区内形成的. 他们也用电子显微镜进行了观察. 此项工作的意义是首先将分形概念应用于非晶态晶化中的枝叉状图形.

Ben-Jacob 等[16] 观察到非晶 $Al_{0.4}Ge_{0.6}$ 膜在 230°C 退火后出现的密集分叉图形. 非晶态膜由电子束同时蒸发 Al 和 Ge 到覆盖有可溶材料的盖玻片上制成. 密集分叉图形不是分形, 因为它不符合在一定范围内的标度不变性; 它的另一个特点是图形轮廓接近于圆. 电子衍射得出：图形由多枝叉的 Ge 多晶和近于单晶的 Al 镶边组成. X 射线能谱定量分析也肯定了这一结果. 图形外的基体仍保持为非晶合金膜. Al-Ge 非晶合金膜的晶化比 Al/a-Ge 双层膜的金属诱导晶化复杂, 这里 Al 和 Ge 二者同时从非晶态中产生.

柳百新等[17] 在 200keV Xe 离子辐照的非晶态 Ni-Mo 合金膜中观察到了分形. X 射线能谱微区分析显示, 分形中的 Mo 含量比基体略高. 电镜观察还得出：分形中每个分叉均由若干取向不同的晶粒组成, 而基体则为非晶态. Ni-Mo 和 Ni-Zr 膜中出现的分形的分维分别为 1.7 和 1.4.

他们还在离子轰击后的 $Ni_{45}Mo_{55}$、$Au_{77}Ti_{23}$ 和 $Ni_{30}Al_{70}$ 膜中发现逾渗 (percolation) 网络结构, 后两种膜中形成分形的相是稳定的 Au 和 NiAl. 根据这些实验结果他们认为在离子辐照中出现的许多晶核成为多个扩散场的中心, 并进行了计算机模拟.

上述实验给出的图形各不相同, 有的分枝细密、轮廓不规则, 有的分枝粗疏、轮廓规则接近圆形或卵形; 它们的共同点是枝叉繁多, 枝叉大多由多晶组成. 从物理上看, 上述复杂图形的产生是由于：①高度的非平衡状态; ②适度的原子迁移率. 物理气相沉积过程是很不平衡的, 但原子的迁移很容易; 一般情形下不容易产生复杂图形. 上述薄膜生长初期的分形团簇是在低温下形成的. 从金属诱导晶化也可以看出, 由于晶化温度降低了约 300°C, 上面的分形产生条件在较宽的范围内得到满足, 出现分形就容易得多.

值得提出的是, 在双层膜或三层膜中反应后或分解后产生的广 Si 也表现为分形类型的图形, 例如 a-SiC/Al/a-SiC 在约 275°C 退火 100s 后出现多晶 Si 组成的分形, 在 Al/Si_3N_4 膜中反应生成 AlN(550°C 100min) 的同时在局部地区出现多晶

Si 组成的类分形图样. 发现上述反应生成分形的作者接受我们提出的晶核形成时释放的晶化热促发一代代晶核, 从而形成分形图样的观点.

13.3.3　溶液薄膜中的晶体生长

一般条件下从溶液中生长出的晶体外形规则、有对称性, 反映出晶体结构的对称性和各向异性. Honjo 等发现[18]：在相距 5μm 玻璃板之间的溶液薄膜中生长的氯化铵晶体的形状和玻璃板光洁度有关, 玻璃板光滑时生长的晶体呈规则的枝晶状, 即使过饱和度很高时也是如此. 如果下面的玻璃板打毛 (其粗糙度的特征长度约 7.5μm) 时, 生长界面受到随机的干扰, 得到的是分形状的晶体 (是否多晶没有说明), 其尺寸约 200μm, 枝叉宽约 20μm, 其分维是 1.67. 他们还每隔 20s 拍摄一个照片, 观察生长尖端不断分裂并屏蔽住内部枝叉的生长. 后来他们还对 NH_4Cl 晶体轮廓的不同点上的生长速率进行了多重分形分析.

闽乃本等研究了 $Ba(CN_3)_2$ 水溶液薄膜中的晶体生长和聚集过程. 在薄膜厚度小于生长界面前沿溶质边界层厚度的条件下, 随着过饱和度的提高, 形成图形的顺序是多面体、枝晶和分形. 观察到的分形有两种：一种的分维为 1.55±0.03, 另一种的分维为 1.77±0.03, 后者常出现于液膜较薄和过饱和度较大的场合.

13.3.4　其他薄膜中的分形生长

这里的薄膜可以是液态和气态, 其厚度可以从纳米到微米或更厚, 但厚度远远小于横向尺寸. 实际的例子是液体界面上的电解沉积、液态薄膜的黏滞指凸 (viscous fingering)、气态薄膜电介质中的电击穿等.

电解沉积可以用于研究金属晶体的生长, 根据流过的电量可以得出准确的离子流量. Matsushita 等用此法研究了分形生长. 他们在直径 20cm、高 10cm 的容器中倒入 4mm 深、浓度为 $2\times10^3 mol/m^3$ 的 $ZnSO_4$ 的水溶液, 再倒入 $[CH_3COO(CH_2)_3CH_3]$ 形成一个界面, 在容器中心界面处插入直径 0.5mm 的顶面抛光的碳电极 (铅笔芯), 再把直径为 17cm、宽为 2.5cm 的环状 Zn 阳极放入, 在两个电极间加上约 10V 的直流电压, 在 10min 左右就可长成枝叉众多的 Zn 金属叶片. 在 8V 以下叶片的分维均为 1.66, 超过 8V 后分维随电压增大, 到 14V 时分维达 1.85. 作者认为在 8V 以下离子的运动主要是扩散, 而不是电场驱动下的漂移, 因为得到的图形符合 DLA 模型; 在 8V 以上 Zn 离子的漂移起的作用增大, 引起 Zn 叶片的维数增大.

早在 1958 年, Saffmann 和 Taylor[19] 就在相距 0.5mm 的圆片状或长条状盒中研究低黏滞液体对高黏滞液体的驱赶现象. 研究的背景之一是注入水驱赶石油以提高产量. 先把高黏滞液体注入, 再在圆盒中心或长条盒一端注入低黏滞液体, 这时就可以发现低黏滞液体的指凸图形. 在圆盒中得到的图形和 DLA 图形相似, 得到的分维是 1.70. 水或空气注入甘油也可以得到密集分叉图形. 减小界面张力, 分叉

易于出现; 盒厚增加, 分叉变宽. 黏度比为 0.0001 时分维为 1.90; 黏度比大于 0.01 时图形不属于分形. 黏度比为 10 时 (注入低黏滞液体后注入高黏滞液体) 图形规则, 不出现分叉.

Niemeyer 等[20] 研究了平行玻璃板之间 SF_6 中的电击现象. 他们得到多枝叉的径向放电图形 (1μs 的 30kV 电脉冲) 的分维为 1.75. 他们对图形进行了计算机模拟, 在圆形正方点阵中应用拉普拉斯方程 $\nabla^2\phi=0$(这里的 ϕ 是电势), 首先取点阵中心的 ϕ 为 0, 远离中心的圆周上 ϕ 为 1. 击穿从中心开始向外随机传播, 击穿后的点上的 ϕ 都为 0. 利用这样的边界条件去解间断型拉普拉斯方程, 这样计算机可以方便地给出直径为几十以至几百点阵常数的圆内各点的 ϕ 值.

计算机模拟中设所有击穿点 (位于 i,k) 最近邻的未击穿点有如下击穿概率 (和下式成正比)

$$(\phi_{i\pm1,k}-\phi_{i,k})^m \text{ 或}(\phi_{i,k\pm1}-\phi_{i,k})^m \text{ 等}$$

这里 m 是可以调整的数. 用 0 和 1 之间的随机数按上述概率决定下一个被击穿的点, 击穿后重新计算电势分布后如法炮制决定下一个击穿点.

上式中 $m=0$ 表示击穿概率与电场强度无关, 得到的是密集图形. $m=1$ 时, 此模型满足拉普拉斯方程, 得到的击穿点组成的图形和 DLA 模型得到的图形一致. 这里的原因是 DLA 模型在物理上也满足拉普拉斯方程 $\nabla^2C=0$(C 是扩散粒子的浓度或它在阵点上出现的概率), 即稳态扩散方程.

黏滞指凸也符合以压力为变量的拉普拉斯方程, 此时设低黏滞系数液体内压力为 1, 高黏滞液体出口处的压力为 0, 就可进行类似的计算机模拟.

文献上将 DLA 模型、黏滞指凸、电击穿图形统称为拉普拉斯分形, 它们的共同点是它们都满足长程的拉普拉斯方程.

13.4　金属诱导非晶半导体薄膜低温快速晶化

近年来, 在 13.3.2 节中介绍的 “分形晶化” 已发展成为 “金属诱导非晶半导体薄膜低温快速晶化”. 为了诱导非晶半导体快速晶化的硅、锗材料能满足器件制备的要求, 得到的晶态半导体薄膜的晶粒应尽可能大, 表面尽可能规则光洁并能覆盖宏观器件全部面积. 近期的研究还关注和常规的薄膜器件工艺协调, 以便得到性能优良的器件. 为了节省器件成本, 一般采用玻璃衬底, 不用单晶硅片, 全部材料由非晶硅、锗转化而来. 为了控制晶化硅片或锗片的厚度和完整度：①经常在衬底上沉积适当厚度的金属层; ②在金属界面上生成可以控制硅、锗扩散流量的薄氧化层; ③再沉积略厚于金属层的硅、锗层; ④在适当退火温度下使硅、锗和金属原子相互连续地流过金属半导体界面氧化层横向占据对方原有体积 (一般称之为层间交换

工艺), 形成完整的薄膜. 下面主要介绍这些方面的成果.

诱导非晶半导体快速晶化的金属可分为两类：①和硅、锗形成共晶相图, 不形成稳定的中间金属化合物, 如 Al、Ag、Au 等; ②和硅、锗能形成具有中间金属化合物的相图, 如 Ni、Pd 等.

透射高分辨电镜原位观察得出[21,22]：约 200°C 时非晶硅原子就可以在 Al 层内形成晶核, 晶核吸收通过铝层扩散进来的硅原子使晶核长大. 220°C 时 TEM 原位测定的硅晶体的增大速度达到每秒几埃, 速度相当快. 利用量热法测得金属诱导硅晶化反应激活能只有 1.2eV. 在固体中这是一个较低的数值.

金属诱导非晶半导体晶化的一种微观机制是[23]：金属中的自由电子对非晶半导体中的共价键起屏蔽的作用, 使它弱化, 从而激活半导体原子容易扩散到有利的晶化位置生成晶核. 这种微观机制可以通过能够灵敏反映电子能级变化的俄歇电子能谱 (AES) 进行测量.

当在超高真空室的硅片上蒸发上 1~2ML 厚的金膜时, AES 中出现 Au(NVV) 69eV 峰和 Si(LVV)92eV 峰, 这说明它们来自正常的两种元素. 硅片上蒸发上 4ML(临界厚度) 以上的金膜时, AES 中除了 Au(NVV) 69eV 峰外, 立刻同时出现 Si(LVV) 90eV、Si(LVV) 95eV 两个峰. 这说明它们已经分别来自硅片和硅片上的 Si-Au 非晶态合金. 这说明表面上 Si 和 Au 混合、化合得很快, 使 Si-Au 非晶态合金中硅的共价键弱化. 硅片上蒸发上 1~2ML 的金膜时, 金的价电子可能和硅表面的悬键成键, 不弱化硅的共价键.

卞波等[24] 观察了 a-Si-H/Ag/a-Si-H 三层膜 (厚度 7.5/45/7.5nm) 的分形晶化, 得到的结果如下：退火温度从 350°C 上升到 600°C 时, 分形尺寸从 1μm 增加到 5μm. X 射线能谱微区成分分析得出：退火样品中 Ag、Si 元素的横向流动更加显著, 结果见表 13.3, 表中的 Ag 和 Si 分别表示特征 X 谱线 AgLα 和 SiKα 的强度, 白区指分形区, 灰区指基本未变的基体区, 黑区指白区中的黑斑. 这些数据说明：基体区经过 600°C 退火, Ag 谱线强度由 92 改变到 103, Si 谱线强度由 15 改变到 10, 元素成分基本没有改变. 分形区经过 600°C 退火, Ag 谱线强度由 92 减小到 2, Si 谱线强度由 15 改变到 63, 说明 Ag 元素基本上被 Si 排挤出去. 黑斑区经过 600°C 退火, Ag 谱线强度由 92 改变到 187, Si 谱线强度由 15 改变到 4, Ag 元素基本上增加一倍, 成为银小岛. 这对于进一步的器件制备是不利的.

表 13.3 不同退火温度下 a-Si-H/Ag/a-Si-H 三层膜 X 射线能谱微区成分分析结果

	20°C		350°C		450°C		500°C		550°C		600°C	
	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si
白区			21	53	11	57	7	60	6	61	2	63

续表

	20°C		350°C		450°C		500°C		550°C		600°C	
	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si	Ag	Si
灰区	92	15	92	14	99	12	99	12	102	11	103	10
黑区			145	4	158	5	140	4	228	5	187	4

蔡伟等观察到, 在真空系统中相继蒸发到 KCl 晶体上的 Al/a-Si 双层膜在 350°C 退火后出现晶化分形, 其尺寸可达到 20μm, 分形由大晶粒组成, 晶粒内有等倾消光条纹. 这说明 a-Si 的晶化过程可以延续相当大的范围. 李伯泉等[5] 在 350°C 退火的样品中也常发现几个多晶分形汇集到一个带有弯曲轮廓的单晶 Ge 片 (尺寸达到几个微米), 这就为半导体器件的制备提供了良好的单晶条件.

蔡伟等[25] 还发现, 蒸发 Al 层后漏入空气几分钟再蒸 a-Si 层的样品在 550°C 退火 1 小时仍不晶化. 这充分说明界面上的薄氧化层阻挡了金属对非晶半导体的诱导晶化作用.

M. S. Ashtikar, G. L. Sharma[26]用电子显微镜研究铝对氢化非晶硅的诱导晶化. 先沉积 a-Si:H 在 280°C 的新解理的 KCl 表面, 再把 Al 沉积上去. 双层薄膜厚度分别为 30nm 和 6nm. 升温到 300°C 时, 样品由硅和铝多晶组成. 在样品的一些地方也发现如蔡伟等得到的多枝杈的分形图样. 但不同的是：蔡伟等的分形具有多晶衍射, 而他们得到的是单晶衍射. 单晶取向主要是 [111], 显然这样的结果有利于制备器件. 他们还研究了沉积在单晶硅片上的样品 (非晶硅和 Al 膜厚度分别为 100nm 和 50nm). 他们发现 300°C 处理后多晶硅表面有不少沉淀在铝中的硅小晶粒, 并且 Si 表面也很粗糙.

胡澍 (Shu Hu) 等[27] 研究了 Al 诱导多晶锗 (poly-Ge) 薄膜的生长, 先蒸发厚度为 100nm 的 Ge, 后蒸发 50nm 的 Al 到熔石英衬底上, 用 AES 谱探测表面成分随深度的变化时得出：沉积样品中 Al 在外、Ge 在内, 而在 250°C 退火 2 小时的样品中 Ge 在外、Al 在内, 即发生了双层膜位置的交换. 同时上升到表面的锗层晶化也已完成. 进一步研究得出：上升锗层的完整性和退火前在 Ge、Al 界面上用臭氧生成适当氧化锗薄层有密切关系, 不氧化和氧化 3 分钟都不好, 它们使锗层和铝层混合在一起. 氧化 1 分钟可以使两层明显分开.

根据这些结果作者得出如下的生长模型：锗原子流过非晶锗和晶态铝的界面层, 上升到铝层上沿晶态锗层横向生长 (图 13.17). 从多晶锗膜 X 射线衍射谱可以看出：刚沉积的多晶锗膜具有垂直衬底的 (111) 织构. 他们在 200°C 退火约 3 小时得到的多晶锗层覆盖衬底面积达 98%, 多晶锗的晶粒度接近 1μm, 并且可以在柔软的聚乙烯酞酸酯衬底上 200°C 制备多晶锗层.

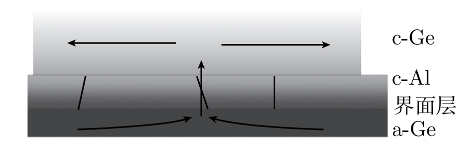


图 13.17 锗原子流过非晶锗/铝的界面层上升到铝层之上横向生长[27]

M.S.Haque[28] 等用氧化层厚达 500nm 的 (100)P 型硅晶片和 Corning 7059 玻璃为衬底. 用等离子体增强 CVD 法沉积 130nm 和 300nm 的 a-Si:H, 并同时用磷化氢掺 P. 立即用电子束蒸发厚度为 650nm 的 Al 到 a-Si:H 上. 沉积样品在 100~300°C 退火 2 小时, 随后对样品进行半导体电学性质测量, 得到的结果是：200~250°C 退火的样品比未退火样品的电阻有 4~5 个数量级的降低, 说明 a-Si:H 层已经形成很好的连续的多晶硅薄膜. 相应地 SEM 观察到这样的 Al 诱导多晶硅薄膜表面有许多凹坑、空洞等缺陷. 霍尔效应和光电子能谱得出, 样品由本征型或预想的 n 型转化为 p 型, 主要是部分铝进入硅晶体的替代位置, 成为 p 型杂质, 而 P 在低温诱导晶化中没有发生作用. 这一项工作说明金属诱导晶化可以和 P 掺杂同时进行.

O.Nast 和 S.R.Wenham[29] 系统地研究了双层膜厚度比, 晶粒结构对 Al 诱导非晶硅厚膜晶化的影响, 力图获得连续完整的多晶硅. 使用的衬底是 Corning 1737 玻璃 (适用温度为 666°C 以下), 用热蒸发和直流磁控溅射制备铝膜和非晶硅膜, 退火温度为 375~525°C. Al/非晶硅/玻璃样品用聚焦离子束仪 (FIB) 制备的横截面照片. Al 和非晶硅的厚度均为 0.5μm.

聚焦在玻璃、铝层界面的光学显微镜可以看到玻璃、铝层界面上硅晶体的生长和长大过程 (铝发亮、硅发暗). 图 13.18 是 425°C 退火时 Al 诱导出来的多晶硅的多枝杈的图形. 继续观察, 可以得到晶化完成后硅的晶粒度. 他们用光学显微镜得出退火过程的晶粒平均直径近 20μm.

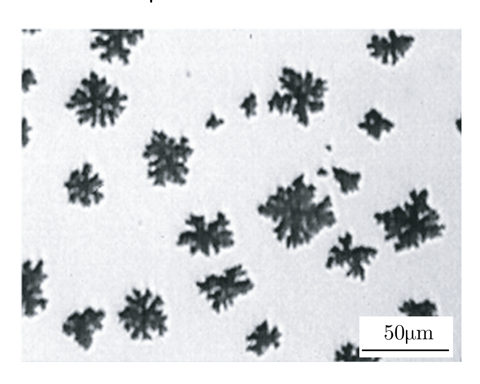


图 13.18 425°C Al 诱导出来的多晶硅分形

他们得出：两种膜的厚度比对生成连续完整的多晶硅膜有关键的作用. 图

13.19(a) 是未退火非晶硅/Al/玻璃样品, 其中的非晶硅层厚度是 Al 层的 3 倍. 图 13.19(b) 是上述样品 500°C 退火并腐蚀干净铝的照片. 它说明：硅只能扩散到铝层位置 (虚线之上) 形成一层连续的、厚度为原铝层厚度并和原来铝层交换位置的多晶硅, 过多的硅在它上面形成多孔的粗糙硅层, 并无好处. 过于薄的非晶硅层 (铝层的一半厚) 更不好, 它只能产生一层不连续的多晶硅层 (形成的是多晶硅岛). 他们由此得出：等厚的微米量级厚的非晶硅/Al 层样品可以退火中交换位置, 形成连续的多晶硅层, 获得良好结果.

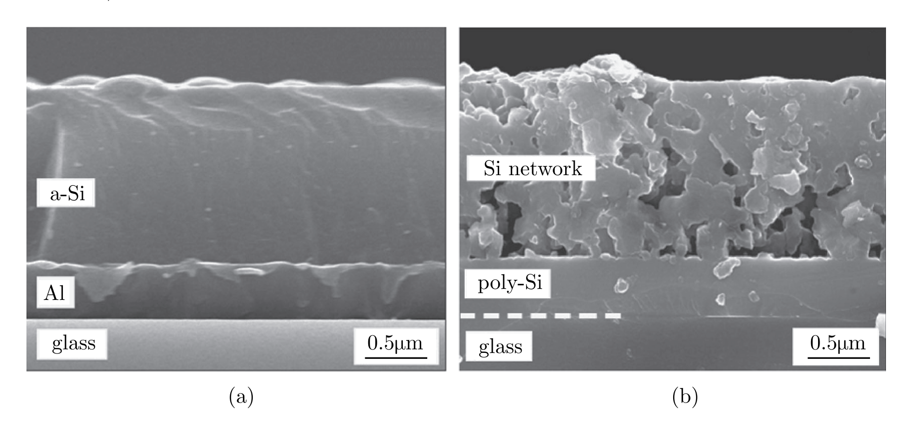


图 13.19　(a) 非晶硅/Al/玻璃样品, 非晶硅层厚度是 Al 层 3 倍; (b) 上述样品 500°C 退火并腐蚀干净铝

Z.M.Wang 等[30,31] 对铝诱导非晶硅、锗薄膜的晶化进行了对比研究. 铝厚度 50nm, 非晶硅、锗厚度 150nm, 铝和非晶硅、锗的蒸发次序不同 (铝先或铝后). 退火温度为 165°C 和 250°C, 退火时间 10 分钟到 1 天. 退火后 Al/a-Ge 和 a-Ge/Al 两种样品表层的 Al、Ge 组分都出现相对的位置转移, 同时这两种样品的 XRD 结构分析和表面组分深度分析结果一起说明退火后多晶 Ge 的量迅速增多, 达到爆炸晶化的程度.

Al/a-Si 和 a-Si/Al 样品表层的 Al、Si 组分也都出现相对缓慢的位置转移, 而且表层为 Si 的 a-Si/Al 样品中两层元素的相对转移比 Al/a-Si 样品快得多. 这种特点和 Al/a-Ge 和 a-Ge/Al 样品中两层元素的位置相互转移速度相近也不相同.

他们用近期推出的计算表面、界面能的新热力学方法 (所谓的宏观原子方法) 对以上实验结果进行了系统的理论分析, 计算了 0~300°C 的非晶硅、锗的晶化能, 非晶、多晶硅、锗以及铝 (晶态) 的表面能, 理论计算需要的以上 5 种材料中两个相的界面能 (包括铝的晶粒间界面能). 他们引用：共价键硅、锗被近邻金属的自由电子弱化成 “自由” 原子, 并提出：这些 “自由” 硅、锗原子可以扩散到金属铝的晶粒间界 (“湿润晶粒间界”), 使之成为吸附 1~2 层硅或锗原子的湿润晶粒间界, 进入

统一的界面能计算中去. 通过这样的计算, 他们得到:“自由” 硅、锗原子扩散进铝的晶粒间界达 1ML(硅) 或 2ML(锗) 在能量上是有利的, 并可以成为晶化态, 差别是: 非晶锗比非晶硅可以在更低的温度, 在铝的晶粒间界或锗–铝相间界晶化, 而非晶硅需要在较高温度, 并只能在硅–铝、锗–铝相间界晶化, 和上述系统实验符合. 他们认为: 热力学, 特别是界面热力学是分析金属诱导非晶半导体薄膜晶化的基本理论.

M.Kurosawa 等[32] 研究了界面氧化层和含 Ge 量对金属半导体层换位以及非晶态晶化的作用. 在石英衬底上溅射 Al 膜 (100nm 厚) 后暴露在空气中 5~80 分钟, 再在有氧化层的铝膜上沉积 a-SiGe 合金 (150nm 厚), 将这些样品送入氮气氛中退火 (温度小于 Si-Al 共晶温度 577°C 或 Ge-Al 共晶温度 420°C). 他们得出: 在空气中暴露 1 小时的样品退火 100 小时的晶化面积只有不到 30%, 晶粒小, 不能应用, 在空气中暴露 5 分钟的样品退火 100 小时的晶化面积达到约 90%, 晶粒的尺寸达到 20μm. 由此可见, 精密控制薄氧化层十分重要.

M.Jung 等[33] 利用玻璃衬底上铝诱导晶化过程产生具有 [111] 优先取向的多晶硅薄膜, 一个 500°C 退火 4h 的典型样品的晶粒度达到 80μm, [111] 取向达到 90%. 这里的关键是 a-Si/Al 双层膜的厚度、退火温度和界面氧化铝层 (由暴露在空气中的时间控制). 他们得出: [111] 优先取向的硅晶核可以在 $\gamma Al_2O_3(111)$ 界面上生长. 他们在 SEM 中利用背散射电子衍射 (EBSD) 方法测定硅晶粒的取向, 得到的结果有了不少进步.

A.Sarikov[34] 等以发展多晶硅太阳能电池为目标, 综述了金属诱导非晶半导体薄膜低温快速晶化 (他们称之为铝诱导层间换位) 的以下工艺研究流程. ①在玻璃衬底先沉积 Al(300nm); ②部分氧化 1 分钟或 2 小时 (氧化层厚 1.3~6nm 由 TEM 测定), 也可以在纯氧气氛中 400°C 或 500°C 停留 2 小时生成 AlO_x 膜 (10~35nm); ③沉积 a-Si(厚 375nm); ④在光学显微镜加热炉内 350~550°C 的氮气氛中退火并观察硅晶粒是否已到达玻璃/Al 起始界面 (硅层是否已和 Al 层换位和换位百分比), 是否达到微米量级的晶粒度, 以及多晶硅覆盖界面的面积百分比; ⑤取出样品, 腐蚀掉铝, 用 SEM 的 EBSD (背散射电子衍射) 观察晶粒尺寸和取向; ⑥ 相应地, 对硅通过氧化层进入铝层的扩散方程 (结合硅铝相图)、硅的成核长大的热力学公式进行计算.

参 考 文 献

[1] 孙霞, 吴自勤, 黄昀. 分形原理及其应用. 合肥: 中国科技大学出版社, 2003.

[2] Witten T A, Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400.

[3] Hou J G, Wu Z Q. Phys. Rev. B, 1990, 42: 3274.

[4] 王晓平, 吴自勤. 物理, 1999, 28: 342.

[5] Li B Q, et al. Phys. Rev. B, 1993, 47: 3638.
[6] Avnir D, et al. Science, 1998, 279: 39.
[7] Malcai O, et al. Phys. Rev. E, 1997, 56: 2817.
[8] 王晓平, 等. 物理学报, 1999, 48: 1911.
[9] Li H, Ding Z J, Wu Z Q. Phys. Rev. B, 1995, 51: 13554; B, 1996, 53: 16631.
[10] Zheng X, Wu Z Q. Z. Physik B, 1988, 73: 341.
[11] Bi L S, Wu Z Q. Phys. Rev. B, 1990, 41: 11591; Phys. Rev. B, 1989, 40: 1008.
[12] Wang D M, et al. J. Appl. Phys., 1992, 71: 5904.
[13] Duan J Z, Wu Z Q. Solid State Comm., 1987, 64: 1; 1988, 65: 7.
[14] Hou J G, et al. Thin Solid Films, 1989, 173: 77.
[15] Radnoczi G, et al. Phys. Rev. A, 1987, 38: 4012.
[16] Ben-Jacob E, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 1510.
[17] Liu B X, et al. Phys. Rev. Lett. 1987, 59, 745.
[18] Honjo H, et al. J. Phys. Soc., 1986, 55: 2487.
[19] Saffmann P G, Taylor G I. Proc. Roy. Soc., 1958, A245: 312.
[20] Niemeyer L, et al. Phys. Lett., 1984, 52: 1033.
[21] Sinclair R, et al. Acta Crystallogr., 1988, A, 44: 965.
[22] Konno T J, Sinclair R. Philos. Mag. B, 1992, 66: 749.
[23] Hiraki A. J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. & Technol., 1980, 127: 2662.
[24] Bian B, et al. J. Appl. Phys., 1993, 73: 7402.
[25] Cai W, Wan D. Thin Solid Films, 1992, 219: 1.
[26] Ashtikar M S, Sharma G L. J. Appl. Phys., 1995, 78: 913.
[27] Hu S, et al. Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 082104.
[28] Haque M S, et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7529.
[29] Nasta O, Wenham S R. J. Appl. Phys., 2000, 88: 124.
[30] Wang J Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 061910.
[31] Wang Z M, et al. Phys. Rev. B, 2008, 77: 045424.
[32] Kurosawa M, et al. Thin Solid Films, 2010, 518: 5174.
[33] Jung M, et al. Appl. Phys. Express, 2010, 3: 095803.
[34] Sarikov A, et al. J. Appl. Phys., 2010, 107: 114318.

第十四章　薄膜的制备方法

薄膜的制备方法以气相沉积方法为主, 包括物理气相沉积 (PVD) 方法和化学气相沉积 (CVD) 方法. 物理气相沉积中只发生物理过程, 化学气相沉积中包含了化学反应过程. 常用的物理气相沉积方法是真空蒸发, 分子束外延是一种超高真空中进行的缓慢的真空蒸发过程, 它可以被用来生长外延的单晶薄膜. 另一种常用的物理气相沉积方法是溅射, 反应溅射是在溅射一种原子的同时和另一种原子发生化学反应, 它可以被用来生长化合物薄膜. 化学气相沉积方法包括常规的化学气相沉积和金属有机化学气相沉积 (MOCVD), 后者使用专门的金属有机化合物气相分子输运金属到衬底上经过化学反应形成薄膜. 近来发展起来的激光熔蒸方法利用激光脉冲熔蒸靶材中的原子或分子到衬底上形成薄膜, 它也是一种 PVD 方法, 其特点是有助于生长外延的氧化物单晶薄膜. 非气相沉积方法有：液相外延和固相外延方法, 朗缪尔–布洛吉特 (Langmuir-Blodgett) 法, 化学溶液涂层法等.

14.1　真空蒸发和分子束外延

常规的真空蒸发一般在高真空镀膜机内进行, 试料直接由电阻加热丝或舟蒸发到衬底上, 蒸发速率一般很快. 分子束外延一般在超高真空分子束外延装置内进行, 高纯试料一般放置在特制的坩埚内蒸发, 其速率可以通过调节温度进行精确控制, 蒸发速率一般很慢, 在装置内还带有原位监测部件. 真空蒸发方法还可以包括热壁生长和离子团束生长.

14.1.1　常规的真空蒸发[1]

根据分子运动论, 单位时间 (t) 内从气相到达固相或液相单位面积 ($\mathrm{d}A$) 上的气体分子数 ($\mathrm{d}Z$) 为

$$\mathrm{d}Z/\mathrm{d}A\mathrm{d}t = p/\sqrt{(2\pi mkT)} \tag{14.1}$$

这里 m 是分子质量, p 是压强, T 是温度. 平衡时从试料蒸发出来的分子数和从气体中回到试料的分子数相同, 此时上式中 $\mathrm{d}Z$ 也可用来表示蒸发出去的分子数 (实际上蒸发出来的一部分分子黏附在蒸发系统壁上, 但上式仍可近似地用来表示蒸发出来的分子数与蒸气压、分子质量及温度的关系).

在普通的高真空下, 气体分子的自由程达到 500cm, 远远超过蒸发源到衬底的距离, 因此气体分子在真空系统中做直线运动. 在此条件下, 很容易根据蒸发原料

的质量、衬底离蒸发源的距离、衬底的倾角计算出薄膜的厚度 (设薄膜的密度等于块体材料的密度). 表 14.1 是常用元素的熔点、沸点、1.3Pa(10^{-2}Torr) 气压时的蒸发温度、蒸发热以及常用的蒸发源材料等资料, 由表上的蒸发温度可以判断此元素是否容易蒸发.

表 14.1 常用元素的蒸发和溅射数据

元　素	熔点/K	沸点/K	蒸发温度 (1.3Pa)	蒸发热 kJ/g	溅射率 ($600eVAr^+$)	蒸发源	备　注
Al	932	2330	1273	12.77	1.2	Ta、W	润湿、合金
Sb	903	1713	951	1.603	—	Ta	润湿
Ba	990	1911	902	—	—	Ta、Mo、W	润湿
Be	1557	3243	1519	24.77	–	Ta、Mo、W	润湿、有毒
Bi	544	1773	971	0.855	—	Ta、Mo、W	
B	2573	2823	1628	34.70	—	石墨坩埚	形成碳化物
Cd	594	1040	537	1.199	—	Ta、W、Mo	润湿、有毒
Ca	1083	1513	878	—	—	W	
C	4073	4473	2954	—	—	尖棒	
Cr	2173	2753	1478	6.170	1.3	W	
Co	1751	3173	1922	6.280	1.4	W	易合金
Cu	1356	2609	1393	4.810	2.3	Ta、W、Mo	润湿难
Ge	1232	3123	1524	—	1.2	Ta、Mo、W	润湿 Ta、Mo
Au	1336	2873	1738	1.740	2.8	Mo、W	润湿、与 Ta 合金
In	430	2273	1225	2.030	—	W、Fe、Mo	
Ir	2727	4773	2829	3.310	—	粗 W 丝	
Fe	1811	3273	1720	6.342	1.3	W	易合金
Pb	601	1893	991	0.857	—	Fe	不润湿 W、Ta、Mo
Mg	924	1380	716	6.597	—	Ta、W、Mo	润湿
Mn	1517	2360	1253	4.092	—	Ta、W、Mo	润湿 Ta
Mo	2893	3973	2806	6.115	0.9	难熔	
Ni	1725	3173	1783	6.225	1.5	W	合金
Pd	1823	3833	1839	0.370	2.4	W	
Pt	2028	4573	2363	2.620	1.6	与 W,Ta 绞缠	合金
Rh	2240	2773	2422	4.814	1.5	W	低压升华
Si	1683	2773	1615	10.59	0.5	BeO 坩埚	形成 SiO
Ag	1233	2223	1320	2.330	3.4	Ta、W、Mo	润湿难
Sr	1044	1657	822	—	—	Ta、W、Mo	润湿
Ta	3269	4373	3273	4.165	0.6	难熔	

续表

元　素	熔点/K	沸点/K	蒸发温度 (1.3Pa)	蒸发热 kJ/g	溅射率 ($600eVAr^+$)	蒸发源	备　注
Th	2100	4473	2469	2.340	—	W	润湿
Sn	505	2610	1462	2.400	—	Ta、Mo	润湿
Ti	2000	3273	1819	9.837	0.6	Ta、W	合金
W	3669	6173	3582	4.345	0.6	难熔	
V	1970	3673	2161	9.000	—	W、Mo	与 W 合金
Zn	693	1180	616	1.756	—	Ta、W 、Mo	润湿
Zr	2125	4650	2284	5.963	—	Ta	形成氧化物

合金试料蒸发时会发生分馏现象, 例如原子比为 1:1 的二元合金 AB 中, A 易蒸发而 B 不易蒸发, 则开始蒸上去的膜中 A 多于 B, 最后蒸上去的膜中 A 少于 B, 下面简述分馏的原因和解决蒸发合金膜成分不均匀的办法.

为了简化, 可以认为原子百分比为 $C_{\rm A}$:$C_{\rm B}$ 的合金 AB 中 A、B 元素的蒸气压 $p'_{\rm A}$、$p'_{\rm B}$ 分别为

$$p'_{\rm A}=C_{\rm A}p_{\rm A},\quad p'_{\rm B}=C_{\rm B}p_{\rm B}$$

这里 $p_{\rm A}$ 和 $p_{\rm B}$ 分别是纯 A 和纯 B 元素的蒸气压, 由于同样温度下 $p_{\rm A}$ 和 $p_{\rm B}$ 一般有显著差别, 两者之比可以近似表示为

$$p_{\rm A}/p_{\rm B}=\exp[-(\Delta H_{\rm A}-\Delta H_{\rm B})/RT] \tag{14.2}$$

这里的 $\Delta H_{\rm A}$、$\Delta H_{\rm B}$ 分别是 A、B 原子的汽化热或蒸发热, R 是气体常数, T 是绝对温度. 由 (14.1) 式和 (14.2) 式得

$$\begin{aligned}{\rm d}Z_{\rm A}/{\rm d}Z_{\rm B}&=(m_{\rm B}/m_{\rm A})\exp[-(\Delta H_{\rm A}-\Delta H_{\rm B})/RT](C_{\rm A}/C_{\rm B})\\&=K(C_{\rm A}/C_{\rm B})\end{aligned} \tag{14.3}$$

此式说明原子百分比、原子质量, 特别是汽化热对蒸发出来的 A、B 原子数之比有影响, 式中 K 定义为 A、B 元素分馏系数, 原子质量的差别, 特别是汽化热的差别使分馏系数可远远偏离 1. 质量愈大, 汽化热愈大, 愈不容易蒸发.

如果 K=10, 则刚蒸发时 A、B 原子比将 10 倍于合金料中的原子比. 由于 A 原子蒸发量显著偏多, 合金料中 A 含量将逐渐减少, 直到后来合金中基本不再含 A, 于是最后蒸发出来的基本是 B 元素. 图 14.1 是计算得到的蒸发出来的 A、B 原子数比值随试料剩余量的变化曲线, 试料原始含量为 $C_{\rm A}$:$C_{\rm B}$=1:1, 分馏系数分别选了 1、2、5、10、100 等值, 图中 n_0 是最初试料总原子数, n 是剩余原子数, 由图可

见, K 值愈大, A、B 蒸发原子数比从 K 值下降得愈快. 到了蒸发后期, A、B 蒸发原子数比急剧下降, 基本上只蒸发出 B 原子. 由图可见, 分馏系数大的合金, 其蒸发薄膜的含量是很不均匀的.

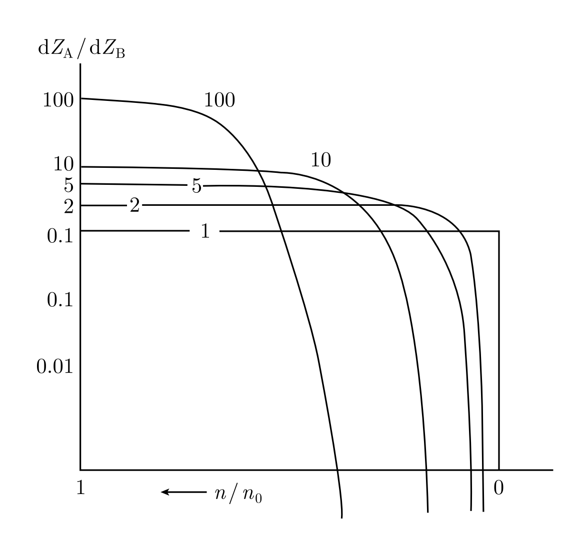


图 14.1 蒸发出来的 A、B 原子数之比随试料剩余量的变化

获得均匀合金薄膜的方法有:

(1) 只使用试料的一小部分. 由图可见, K=10 的试料在只使用试料的 10%时薄膜的成分是相当均匀的, 但此时膜中 A、B 原子比接近 10, 而试料中 A、B 原子比接近 1.

(2) 更好的方法是蒸发系统中设置连续投料装置进行瞬时蒸发, 即将很少已知成分的合金颗粒不断投入蒸发舟中迅速蒸发完, 使膜的成分均匀并和试料成分相同.

电阻加热蒸发制膜的局限性是: ①难熔金属蒸气压低, 很难制成薄膜; ②有些元素 (表 14.1) 容易和加热丝形成合金; ③不易得到成分均匀的合金膜.

14.1.2 分子束外延[2]

在 10^{-8}Pa 超高真空 (用离子泵和升华泵) 下以每秒 0.1～1nm 的慢沉积速率蒸发镀膜称为分子束外延, 因为这时薄膜可以在适当的单晶衬底上外延生长 (薄膜的晶体结构和衬底晶体结构保持严格的延伸关系). 一般分子束外延装置 (图 14.2) 中有几个蒸发源, 蒸发料一般放在 BN 坩埚 (耐温至 1400°C) 中. 它们分别用钽丝电阻加热法控制蒸发率 (为了精确控制到达衬底的元素流, 温度的精确度达到 ±0.1°C), 以获得成分均匀的合金膜, 各蒸发源又称克努曾 (Knudson) 源, 它只有一

个小口供分子束出射, 源内保持准平衡态, 使分子束组分和流量不变. 蒸发源前均有挡板用以控制蒸发时间. 利用挡板可以周期地改变膜的成分制备超晶格材料 (例如 GaAs/GaAlAs 超晶格). 不同的源分别蒸发 Al、Ga、In 和 P、As、Sb 等元素以及掺杂元素 (如 GaAs 中 n 型杂质 Si, p 型杂质 Be). III 族、IV 族元素一般以原子态蒸发出来, V 族元素常以 P_4、As_4、Sb_4 或 P_2、As_2、Sb_2 原子团蒸发出来 (前者分裂后形成后者). III-V 族化合物还可以通过改变衬底温度调节其化学比, 如 V 族元素略高于化学比时, 可以改变衬底温度使它从衬底再蒸发的量增加, 使沉积并反应的化合物中 III,V 族原子之比为 1:1. 调节各元素的蒸发温度, $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As$, Ge_xSi_{1-x} 中的 x 可以在 0~1 控制到 ±0.001. 掺杂可在 10^{14}~$10^{19}/cm^3$ 内变化, 并保持精度为百分之几. 衬底在放入 MBE 装置之前, 先经化学清洗, 放入 MBE 系统之后通 V 族元素流进一步清除氧化膜, 再经装置中离子枪发出的离子轰击, 使杂质小于 0.01ML. 衬底单晶的取向一般为 (100) 或 (111), 衬底应尽量完整, 只含很少的缺陷. 衬底下有钽丝电阻炉对衬底加热, 为保持加热均匀, 电阻炉上放一钼片, 再把衬底用 Ga 或 Ga-In 合金粘在钼片上. 分子束外延装置中常装有膜厚监测仪用来测定膜厚并通过挡板控制机构控制膜厚. 装置中还有质谱仪 (MS)、俄歇电子谱仪 (AES) 和反射高能电子衍射仪 (RHEED), MS 用来监测残留气体或各分子束的流量, AES 用来监测衬底表面残留的碳、氧杂质和探测表面组分, RHEED 用来分析表面结构以及表面的光滑度. RHEED 屏上的亮度常用光纤、光电倍增管进行测量.

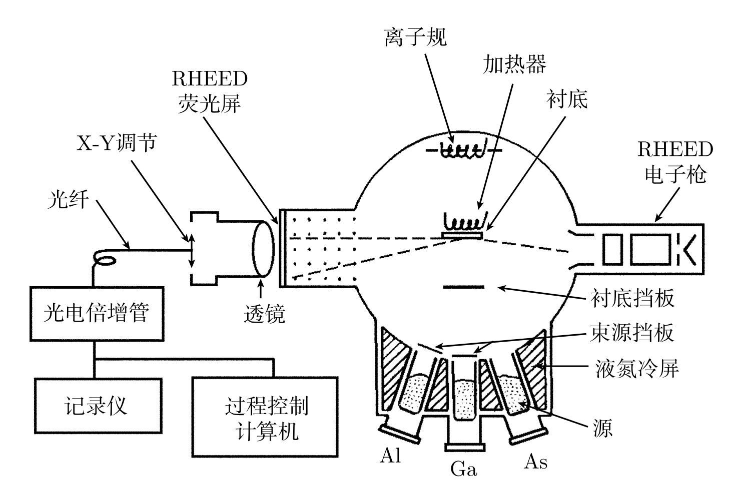


图 14.2　分子束外延装置示意图

分子束外延技术常被用来生长 GaAs 等化合物半导体薄膜. 由于 Ga 在 GaAs 衬底上的黏附系数为 1, 而 As_2 在 GaAs 上的黏附系数约为 0.1(表面有足够 Ga 时),

在衬底温度为 775～800K 时 Ga 和 As_2 供应量以原子计应为 1:10. 以 As_4 为 As 源时情况类似, 也要求表面有足够 Ga 并供应大比例的 As_4. 表面没有足够 Ga 时 As_2 和 As_4 的黏附系数接近 0, 它们被吸附后会很快脱附. 有了 Ga, 被吸附的 As_2 和 As_4 会分解为原子并和 Ga 形成 GaAs 在衬底上沉积下来. 因此, GaAs 在衬底上的生长速率决定于 Ga 的到达速率. 一般利用 Sn、Mg、Be 等作为掺杂元素, 分子束掺入的 n 型或 p 型杂质浓度可以达到 $10^{18}/cm^3$.

分子束外延技术常被用来生长异质结化合物半导体薄膜. 这时要考虑的主要参数是化合物的禁带宽度和晶格常数 (表 14.2). 在晶格常数的错配度小于 10%时, 分子束外延技术可以生长出高质量的异质结. 例如, 在 GaAs 衬底上生长的 GaAlAs、InGaAs、GaAsP、GaSbAs 等薄膜的质量都很好. 在 GaAs、GaP、CaF_2、蓝宝石衬底上生长了 GaAs 和 GaP 的固溶体, 在 GaAs、GaSb、InAs(100) 衬底上生长了 InGaAs 和 GaSbAs 的固溶体. 在 GaAs、CdS、CdSe 衬底上还生长了 ZnSe 和 ZnTe 等 II-VI 族化合物薄膜.

表 14.2 化合物半导体的禁带宽度和晶格常数

化合物	ZnS	Si	GaP	AlP	Ge	GaAs	AlAs	ZnSe
禁带宽度/eV	3.65	1.11	2.26	2.48	0.66	1.43	2.16	2.67
晶格常数/nm	0.5423	0.5431	0.5451	0.5462	0.5646	0.5653	0.5661	0.5667
化合物	CdS	HgS	InP	PbS	CdS	InAs	HgSe	GaSb
禁带宽度/eV	2.42	2.50	1.35	0.43	1.70	0.35	半金属	0.73
晶格常数/nm	0.5850	0.5852	0.5869	0.5940	0.6050	0.6058	0.6080	0.6096
化合物	ZnTe	PbSe	AlSb	HgTe	CdTe	InSb	PbTe	
禁带宽度/eV	2.15	0.26	1.65	半金属	1.50	0.18	0.29	
晶格常数/nm	0.6103	0.6124	0.6136	0.6429	0.6477	0.6479	0.6520	

在 Si 衬底上生长 GaAs 得到广泛重视, 因为这样可以把 Si 的集成工艺和 GaAs 的优良光电性质结合起来. 这里要解决的问题是：消除 GaAs 中的反相畴界缺陷, 克服 GaAs 和 Si 之间的晶格错配和热失配. GaAs 晶体有极性, 在{100}和{111}面上生长时都是一层 Ga 一层 As 交替地生长. 如果在衬底的部分地区先生长 Ga, 在另外的地区先生长 As, 两者相遇后就会形成反相畴界. 解决的办法是：先在低温蒸一层 As 并在低速率下生长 GaAs, 随后在尽可能高的温度下生长 GaAs. 其次是用过渡层来解决晶格错配和热膨胀系数失配问题, 如在 Si 上先蒸 Ge 再生长 GaAs. 更复杂的办法是：经过 GaAs/GaAlAs 超晶格再生长 GaAs. 采用偏离 [110]2°～4° 的 Si(001) 衬底可以得到高质量的外延膜. 这种采用过渡层生长性能良好的异质结化合物的方法在下面介绍的金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法中也常用, 如先生长和 Si 晶格错配很小的 AlP, 再经 AlGaP 层, GaP/GaAsP 超晶格, GaAsP/GaAs 超晶格, 过渡到 GaAs.

近年来, 用来生长 Si 和 GeSi 的分子束外延技术已经成熟, 由于 Si 的蒸气压低, 一般采用电子束加热 Si 源, 还可以采取 SiH_4 热分解方法提供 Si 源. Si 的外延温度和 Si 的取向有关, 在 (100) 衬底上生长速率为 0.1nm/s 时外延温度可降低到 470K, 在 (111) 衬底上外延温度为 700~800K.

14.1.3　热壁生长

热壁生长的原理和装置简单, 它利用高温产生气态原子或分子, 并在温度略低一点的衬底上生长薄膜. 用这种方法还可以在单晶衬底上外延生长单晶薄膜. 下面以 CdTe 为例加以说明.

在高真空封闭的石英管中放置高纯 Cd 和 Te, 加热到 800~1000K 保持 100 小时得到多晶 CdTe 作为源材料. 在闭管或开管的下端放置 CdTe, 升温到 480°C 升华出 Cd 和 Te_2, 其蒸气压达到 100Pa 量级. 它们被输送到放置于闭管上端的衬底处, 由于衬底温度略低 (400°C), Cd 和 Te_2 过饱和, 它们就在衬底上沉积下来, 其原子过程和分子束外延过程类似. 外延生长 CdTe 的衬底是偏离 [110]2° 的 (001)GaAs, 它比严格的 (001)GaAs 好, 可以生长出很平滑的外延层. GaAs 应按半导体工艺要求严格清洗, 在外延之前还需要预先加热到 580°C, 除去 GaAs 表面的氧化层. 在上述工艺条件下, CdTe 的生长速率为每小时 0.5~1.7μm. 将外延温度从 400°C 降低到 300°C, 外延生长速率加快, 但外延层的缺陷增多. 热壁生长法目前主要用于研究工作.

14.1.4　离子团束生长

在离子团束装置中原子从电阻炉的小喷口射出, 经高真空 (10^{-4}Pa) 发生绝热膨胀, 并迅速碰撞聚集成 500~2000 个原子组成的松散团簇. 团簇在继续前进中经过能量为 0.2~1.0keV 的电子照射区时一部分团簇俘获 1~2 个电子成为离子团, 获得两个电子的离子团由于电荷的排斥作用会一分为二, 因此离子团一般带一个电子. 离子团在继续前进中经过几千伏偏压的加速, 使每个原子平均具有约 1eV 的能量, 比蒸发原子的能量大一个量级. 离子团以很大的能量轰击衬底, 可以使表面的氧化层消散. 离子团和中性原子团在衬底上经过复杂的过程迅速展平并向四周的衬底表面扩散, 形成薄膜. 在加热的单晶衬底上这一个过程可以外延生长成单晶薄膜, 如在 p 型硅衬底上外延生长了 n 型硅单晶层, 并可以进一步制备太阳能电池.

用此法还外延生长了 GaAs、ZnO、BeO 等薄膜. 最近, 在 (0001) 蓝宝石上生长了 CdMnTe 膜, 在 InSb 上生长了 CdTe/PbTe 多层膜.

14.2　溅射和反应溅射

除了真空蒸发, 最常用的物理沉积方法是溅射. 溅射过程需要在真空系统中通进少量惰性气体 (如氩气) 使它放电产生离子 (Ar^+), 惰性气体离子经偏压加速后轰击靶材 (阴极), 溅射出靶材原子到衬底上形成薄膜. 溅射过程中还可以同时通进少量活性气体, 使它和靶材原子在衬底上形成化合物薄膜, 这就是反应溅射. 简单的溅射装置见图 14.3.

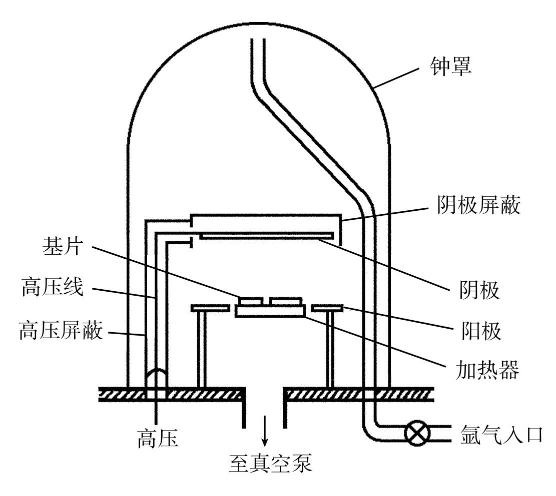


图 14.3　简单的溅射装置

14.2.1　溅射[1]

溅射和蒸发不同, 溅射是入射粒子和靶的碰撞过程. 入射粒子在靶中经历复杂的散射过程, 和靶原子碰撞, 把部分动量传给靶原子, 此靶原子又和其他靶原子碰撞, 形成级联过程. 在这种级联过程中某些表面附近的靶原子获得向外运动的足够动量, 离开靶被溅射出来.

溅射的特点是: ①溅射粒子 (主要是原子, 还有少量离子等) 的平均能量达几个电子伏, 比蒸发粒子的平均动能 kT 高得多 (3000K 蒸发时平均动能仅 0.26eV), 溅射粒子的角分布与入射离子的方向有关. ②入射离子能量增大 (在几千电子伏范围内), 溅射率 (溅射出来的粒子数与入射离子数之比) 增大. 入射离子能量再增大, 溅射率达到极值; 能量增大到几十千电子伏, 离子注入效应增强, 溅射率下降. ③入射离子质量增大, 溅射率增大. ④入射离子方向与靶面法方向的夹角增大, 溅射率增大 (倾斜入射比垂直入射时溅射率大). ⑤单晶靶由于聚焦碰撞 (级联过程中

传递的动量愈来愈接近原子列方向), 在密排方向上发生优先溅射. ⑥不同靶材的溅射率很不相同, 图 14.4 是 500eV 的 Ar^+ 离子对各种纯元素靶轰击后得到的溅射率, 由图可见, 不同元素间溅射率的差别可以大到一个数量级. 表 14.1 中也给出了 600eV 的 Ar^+ 离子引起的纯元素的溅射率.

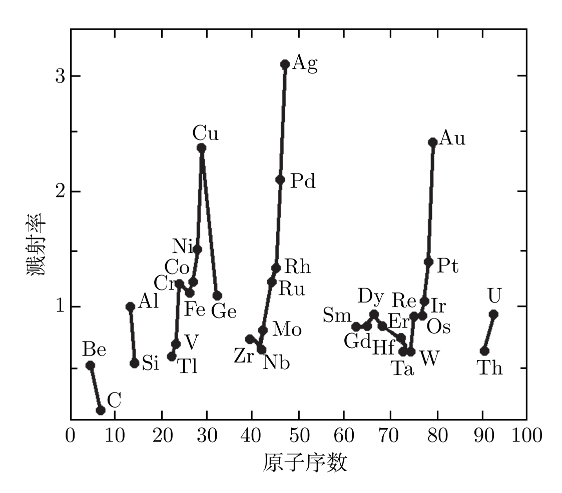


图 14.4　500eV 的 Ar^+ 离子引起的纯元素靶的溅射率

溅射出的粒子中有一小部分离子, 即所谓的二次离子 (入射离子可称做一次离子), 这些二次离子来自试样表面, 利用二次离子质谱仪可以对试样表面进行成分分析.

入射离子能量增大到几十千电子伏时溅射率下降的原因是：入射离子钻入试样较深部位, 使溅射效应退居次要地位. 入射离子能量增大到兆电子伏量级时得到卢瑟福背散射谱 (背散射的一次离子的能谱), 利用它可以测定薄膜不同深度的元素分布. 兆电子伏量级的质子可以激发标识 X 射线, 利用它也可以进行薄层的成分分析.

14.2.2　磁控溅射

通常的溅射方法, 溅射效率不高. 为了提高溅射效率, 首先需要增加气体的离化效率. 为了说明这一点, 先讨论一下溅射过程.

当经过加速的入射离子轰击靶材 (阴极) 表面时, 会引起电子发射, 在阴极表面产生的这些电子, 开始向阳极加速后进入负辉光区, 并与中性的气体原子碰撞, 产生自持的辉光放电所需的离子. 这些所谓初始电子 (primary electrons) 的平均自由程随电子能量的增大而增大, 但随气压的增大而减小. 在低气压下, 离子是在远离阴极的地方产生, 从而它们的热壁损失较大, 同时, 有很多初始电子可以以较大的

能量碰撞阳极, 所引起的损失又不能被碰撞引起的次级发射电子抵消, 这时离化效率很低, 以至于不能达到自持的辉光放电所需的离子. 通过增大加速电压的方法也同时增加了电子的平均自由程, 从而也不能有效地增加离化效率. 虽然增加气压可以提高离化率, 但较高气压使溅射出的粒子与气体碰撞的机会增大, 实际的溅射率也很难有大的提高.

如果加上一平行于阴极表面的磁场, 就可以将初始电子的运动限制在邻近阴极的区域, 从而增加气体原子的离化效率. 常用磁控溅射仪主要使用圆筒结构和平面结构, 如图 14.5 所示. 这两种结构中, 磁场方向都基本平行于阴极表面, 并将电子运动有效地限制在阴极附近. 磁控溅射的制备条件通常是: 加速电压 300~800V, 磁场约 50~300G, 气压 1~10mTorr, 电流密度 4~60mA/cm^2, 功率密度 1~40W/cm^2, 对于不同的材料最大沉积速率范围从 100nm/min 到 1000nm/min. 同溅射一样, 磁控溅射也分为直流 (DC) 磁控溅射和射频 (RF) 磁控溅射. 射频磁控溅射中, 射频电源的频率通常在 5~30MHz. 射频磁控溅射相对于直流磁控溅射的主要优点是: 它不要求作为电极的靶材是导电的. 因此, 理论上利用射频磁控溅射可以溅射沉积任何材料. 由于磁性材料对磁场的屏蔽作用, 溅射沉积时它们会减弱或改变靶表面的磁场分布, 影响溅射效率. 因此, 磁性材料的靶材需要特别加工成薄片, 尽量减少对磁场的影响.

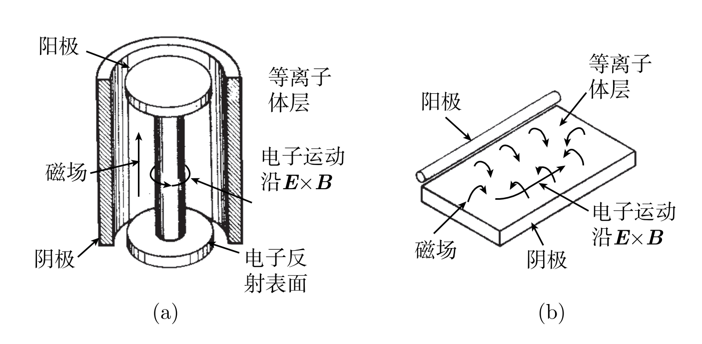


图 14.5　两种磁控溅射源的示意图, 圆筒结构 (a) 和平面结构 (b)

14.2.3　离子束溅射

离子束溅射是通过将离子源发生器中产生的离子加速成高能离子 (约几百到几千电子伏) 后, 直接轰击待溅射的靶, 从而沉积薄膜. 图 14.6(a) 是离子束直接溅射的装置的示意图, 图 14.6(b) 是引入反应气体实现反应溅射的装置的示意图. 在离子束溅射中, 离子源发生器和衬底可以很好分开, 因此, 不但可以独立控制离子源的电流和能量, 也可以方便地控制衬底温度、气压、沉积角度等.

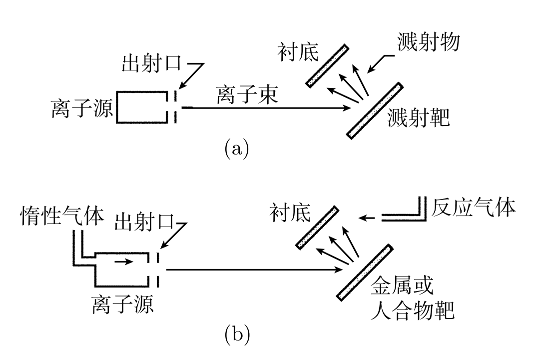


图 14.6　离子束溅射示意图, 直接溅射(a)和反应溅射(b)的装置

14.3　化学气相沉积和金属有机化学气相沉积[2]

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 用气相化合物分子携带所需原子在衬底上经过分解而沉积下来. 用几种气相化合物分子可以携带几种原子在衬底上沉积成掺有杂质的化合物薄膜. 常规的 CVD 一般利用含氢和氯的化合物气相分子. 利用专门的气相金属有机分子进行的 CVD 被称为金属有机化学气相沉积 (MOCVD).

14.3.1　化学气相沉积 (CVD)[4]

CVD 一般包括以下过程: ①表面吸附; ②配合基 (如 H、CH_3 等) 的热解或还原丢失; ③原子的沉积. 已沉积的原子或分子可催化上述分解或还原过程, 促进所需原子团簇的生长. 以硅为例, 化学气相沉积过程经常使用的气源为 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 和 SiH_4, 它们的性质和生长温度见表 14.3.

表 14.3　几种气源的性质和 CVD 生长条件

	$SiCl_4$	$SiHCl_3$	SiH_2Cl_2	SiH_4
室温状态	液体	液体	气体	气体
分子量	166.9	135.5	101.0	32.1
生长温度/°C	1150~1200	1100~1150	1050~1150	1000~1100
最大生长速率/(μm/min)	3~5	5~10	10~15	5~10

它包含的热解过程和还原过程有

$$SiH_4 == Si + 2H_2$$

$$SiCl_4 + 2H_2 == Si + 4HCl$$

等. SiH_4 在 1000~1100°C 时裂解为 Si 和 H 并可以在 Si 单晶衬底上外延生长 Si 层. 用 SiH_2Cl_2 时外延生长温度可降至 650°C. 生长 Si-Ge 层时常用 SiH_4、GeH_4 等. 化学气相沉积时可以用 B_2H_6、HBO_2 在 Si 中掺 B, 用 PH_3 在 Si 中掺 P. 为了

得到完整的单晶, 薄膜生长速度一般为 10nm/s(1000°C), 比上表中的最大生长速度小得多.

可以利用 CVD 法在蓝宝石 (sapphire, α-Al_2O_3) 和尖晶石 (spinel, $MgAl_2O_4$) 单晶上外延生长硅. 这就是 SOS(silicon on sapphire/spinel) 外延. 硅和尖晶石均为立方结构, 三个硅晶胞和两个尖晶石晶胞匹配, 而且硅原子和镁原子匹配, 两者在 $\langle 100\rangle$ 方向的失配为 0.7%. 火焰法生长的尖晶石中的铝一般比化学式多, 这时晶格常数增大, 使失配增大到近 2%. 常用的两步外延法先用 SiH_4/H_2 体系快速覆盖衬底, 再用 $SiCl_4/2H_2$ 生长硅层达到所需的厚度. 硅和蓝宝石的晶格失配较大.

等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 是在辉光放电引起的等离子体的作用下进行的化学气相沉积. 它可以使硅的外延生长温度降低到 750~900°C(生长速率约为 0.1μm/min). 在射频激励下硅烷分解为含 SiH_2、SiH_3 或分子态氢的离子和中性粒子以及电子组成的等离子体, 虽然等离子体的电离度仅为万分之一, 但它们可以使硅表面的氧化层去掉, 并提高表面增原子的迁移率. 实验得出, 在几帕的压强下 650°C 时表面增原子已有足够的迁移率, 可以实现外延生长.

化学气相沉积法还可以用来制备多晶金属薄膜, 如利用以下方程制备多晶 Ti 膜：$TiCl_4+2H_2 = Ti+4HCl$.

14.3.2 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)

MOCVD 又称 MOVPE(金属有机气相外延). MOCVD 法用 III 族、II 族元素的有机化合物和 V 族、VI 族元素的氢化物作为源材料, 生长 III-V 族、II-VI 族化合物等半导体薄膜. 生长 III-V 族化合物层时常用的 III 族有机分子有 TM-Al、TE-Al、TIB-Al、TM-Ga、TE-Ga、TIB-Ga、TM-In、TE-In 等. 这里的 TM(trimethyl) 是三甲基, 如 TM-Al、TM-Ga 分别是 $Al(CH_3)_3$ 和 $Ga(CH_3)_3$; TE(triethyl) 是三乙基; TIB(triisobutyl) 是三异丁基. 常用的 V 族有机分子有 AsH_3、PH_3、SbH_3、TM-As、TE-As、TM-Sb、As_4 等. 金属有机分子被送到衬底上经过热解形成 III-V 族化合物, 如

$$Ga(CH_3)_3+AsH_3 = GaAs+3CH_4$$

这里的 $Ga(CH_3)_3$ 等一般是液体, 但它们的蒸气压很高, 可以通过氢气或惰性气体等载运气体带入反应室在加热的衬底上外延成化合物单晶薄膜. 反应时的关键是避免有机分子中的 C 沉积下来污染样品.

MOCVD 生长的优点是：①金属有机分子一般为液体, 可以通过精确控制流过金属有机分子液体的气体流量来控制金属有机分子的量, 控制形成的化合物的组分, 易于通过精确控制多种气体流量来制备多组元化合物. ②易于掺杂, 如在 InP、InGaAs 中用 H_2S+H_2 气体掺 S, 用 TE-Sn(四乙基锡, tetraethyltin) 掺 Sn, 得到的 n 型杂质达到 $5\times10^{19}/cm^3$(InP) 和 $7\times10^{19}/cm^3$(InGaAs). 作为 p 型掺杂的

Zn 也可以达到较高浓度. ③易于通过改变气体制备界面陡峭的异质结或多层不同组分的化合物. ④可以通过改变 III 族源气体流量在 0.05~1.0μm/min 的大范围内控制化合物的生长速度.

和 MOCVD 类似的生长方法还有化学束外延 (chemical beam epitaxy, CBE), 它使用 III 族和 V 族气态源, 如 III 族的 TM-Ga 源、V 族的 AsH_3 源; 化学束外延的装置和分子束外延装置类似, 主要是用管路输入气源代替分子束炉. 它和 MOCVD 生长在机理上有所不同, CBE 的气态分子直接在衬底上热分解后外延, 其外延生长速率由表面热分解速率控制. 而 MOCVD 生长时气态分子在到达衬底前已经部分地分解, 它们在衬底表面形成一停滞层, 其外延生长速率由通过停滞层的扩散速率控制. 用 CBE 法生长的高质量的材料有: InGaAs 上的 InP, GaAs 上的 AlGaAs 等.

有的文献把化学束外延又称为金属有机分子束外延 (metalorganic, MBE), 但也有文献把金属有机分子束外延另外定义为：使用 III 族气态源和 V 族元素源的分子束外延, 相应地把气源分子束外延 (gas source, MBE) 定义为：使用 V 族气态源和 III 族元素源的分子束外延. 气相化学沉积法, 特别是化学束沉积法可使气压降低, 并使性能提高[3].

14.3.3 原子层外延

在分子束外延、化学气相沉积、金属有机化学气相沉积中采取措施使原子或分子一层一层地在衬底上沉积的过程被称为原子层外延 (atomic layer epitaxy, ALE). 如沉积的是一层一层分子, 也可把它称为分子层外延 (molecular layer epitaxy, MLE).

1980 年采取 ALE 方法在玻璃衬底上生长成大面积 ZnS 膜, 这一结果引起人们的广泛重视, 因为玻璃衬底上生长的一般是多晶膜. ALE 分为两种：以元素气体的方式沉积和以化合物的方式沉积. 前者的例子是用 Zn 和 S 的气相沉积, 后者的例子是用 $ZnCl_2$ 和 H_2S 气相进行沉积. ALE 的关键是要用 RHEED 等实验方法监测单层原子或分子是否已铺满衬底. 如已铺满衬底, 则改变为另一种气体.

两种 ALE 的生长机制是不同的. 以元素方式沉积时应保证元素能二维地生长. 以化合物沉积时除了应保证化合物能二维地生长外, 还要保证化合物之间的反应能充分进行, 如保证 $ZnCl_2+H_2S = ZnS+2HCl$ 充分进行.

280°C 时在 CdSe 衬底上生长的 CdSe 单晶膜的质量优于衬底. 用三种气源 Zn、Se、Te 制备了用于蓝色发光管的 ZnSe/ZnTe 应变超晶格材料. RHEED 显示, ZnSe 在 50 层前是岛状生长, 100 层时趋于平坦, 200 层以上为单原子层生长.

和 MBE 相比, ALE 的生长温度更低, 有利于生长突变的界面. 因此, 它得到重视. 但 ALE 的实验条件要求更高, 生长速率较慢. 目前, 已用 ALE 法制备了 ZnTe, ZnS, ZnSe, CdTe, CdMnTe, CdHgTe, GaAs, AlAs, InP, InAs 等半导体膜和 Al_2O_3,

Ta_2O_5 等氧化物膜.

14.4 激光熔蒸[4]

脉冲激光熔蒸 (pulsed laser ablation, PLA, ablation 又译为烧蚀) 实验在 20 世纪 60 年代初就已开始, 当时利用发明不久的脉冲红宝石激光进行. 但是一直到 80 年代末激光分子束外延成功后, 它才得到迅速发展和应用[5,6]. 它首先被用来制备高质量氧化物高温超导体薄膜. 以后它被广泛用来制备铁电体、铁氧体、非晶金刚石和超硬材料、生物兼容的耐磨镀层、高聚物、化合物半导体和纳米材料等.

激光熔蒸外延装置和分子束外延装置有所不同, 主要的差别是前者用激光熔蒸替代了后者的原子束炉. 图 14.7 是激光熔蒸分子束外延装置的示意图, 图中的准分子 (ArF 或 KrF) 激光器从窗口射入超高真空系统中的靶上, 将靶材表层分子熔蒸出来, 到达衬底成膜. 旋转靶台上可以放置几个靶, 以便通过转动装置切换熔蒸出来的材料. 原子气源可以提供需要的活性气体. 衬底可以加热到 800~900°C. 在系统上还有 RHEED 仪用来对薄膜生长过程进行原位观察, 如使用电荷耦合器件 (CCD) 观察 RHEED 图样的变化.

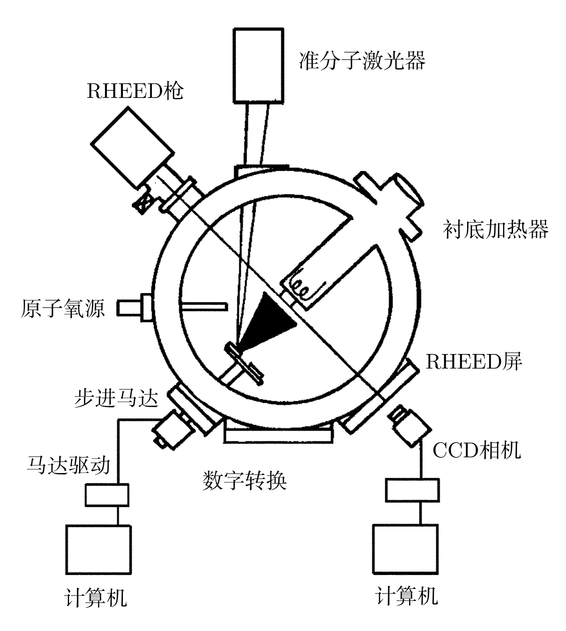


图 14.7 激光熔蒸分子束外延装置示意图

脉冲激光熔蒸是一个复杂的过程. 用脉冲宽度为 10~20ms、功率密度为 1~5J/cm^2 的紫外激光束 (ArF 激光的波长是 193 nm、KrF 激光的波长是 248nm) 射

向多晶靶, 引起的过程为：①靶的急剧升温和蒸发; ②靶材气体对光的增强的吸收, 直至发生电离并形成稠密等离子体; ③对后期激光脉冲的吸收使等离子体加热和加速. 等离子体中的原子和离子在靶附近的高密度层内碰撞并产生和靶垂直的高度定向的扩展束流 (初速大于 10^6cm/s). 如熔蒸时有氧等低气压反应气体存在, 则束流中包括简单的氧化物分子. 在气氛室中, 扩展的等离子体和气体分子间的碰撞引起冲击波前. 此波前以逐渐减小的速度向 5~10cm 外的热衬底传播, 在衬底上形成非晶、多晶或外延单晶薄膜.

PLA 沉积的特点是：①同组分沉积. 如前所述, 蒸发时有分馏, 溅射时有优先溅射, 两者均不是同组分沉积, 而适当功率密度下 PLA 沉积的薄膜组分和靶材的组分相同, 所以 PLA 是同组分沉积. 其原因是 PLA 具有很高的起始加热速率, 而且激光引起的等离子体对靶的剥蚀基本上是非热的. ②高能等离子体沉积. 熔蒸引起的 “羽辉”(发光部分类似羽毛) 中原子和离子的初速大于 10^6cm/s, 质量数约 100 的粒子的动能大于 52eV(比蒸发粒子的动能 0.2eV 和溅射粒子的动能几电子伏大得多). 粒子的动能和内部激发能有助于薄膜生成和有助于在气相中或衬底上完成化学反应. ③能在气氛中实现反应沉积. 和低气压氧化剂 O_2, O_3, NO_2, N_2O 或 H_2O 的反应沉积可形成高质量的以前难以制备的多组元薄膜. ④多层外延异质结的生长. 转动不同的靶逐次熔蒸, 并通过控制脉冲及其次数来精确给定各层的厚度 (如每脉冲沉积 0.01nm).

PLA 也有如下局限性：①小颗粒的形成. 在 PLA 膜中通常有 0.1~10μm 的小颗粒, 解决的办法是利用更短波长的紫外线、靶转动和激光束扫描以保持靶面平滑, 更有效的办法是转动快门将速度慢的颗粒挡住. ②膜厚不够均匀. 熔蒸 “羽辉” 具有很强的定向性, 只能在很窄的范围内形成均匀厚度的膜. 解决的办法是激光束在靶上扫描并转动衬底. 有报道说, 在 15cm 直径衬底上薄膜厚度变化可达 ±2.3%, 组分变化可达 ±0.5%.

进一步的措施是双激光熔蒸技术, 先用 10.6μm 波长的脉冲 CO_2 激光使一浅层靶面熔化, 紧接着用脉冲准分子激光熔蒸, 这种技术可使 Y_2O_3 膜中的颗粒密度减少千倍. 不仅如此, 准分子激光引起的等离子体在脉冲 CO_2 激光尾部的高效加热作用下被高度激发, 从而使 “羽辉” 的角分布增宽、薄膜的均匀区扩大.

利用 PLA 技术, 已经在 $SrTiO_3$ 衬底上生长了新的 BaSrCaCuO 超晶格超导体, 具有不同电学性质的 $BaTiO_3/SrTiO_3$ 超晶格和 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$ 巨磁阻材料等, 特别是合成了 “非晶金刚石”(ta-C 膜, t 表示四面体的 sp^3 键, a 表示非晶). 原先认为 1064nm 的 Nd:YAG 激光最能被等离子体中自由电子吸收, 从而形成具有高比率 sp^3 键的 ta-C 膜, 后来证明 193nm 的 ArF 激光更好得多, 在 5×10^8W/cm^2 的较低激光强度下可产生 84%~95%的 sp^3 键. 用 CCD 连续摄像和时间分辨离子流谱比较了 ArF 和 KrF 激光的作用, 结果表明：短波长可使快速 C 离子组分大

增、慢速 C 团簇离子大减.

在 GaAs(001) 上生长掺 N 的 ZnTe 膜时得到, PLA 在不同气压 N_2 气氛中引起的离子有三种：未受散射的快速离子, 经气相分子碰撞的速度减慢的离子和更慢得多的团簇离子. 第一种快速粒子会引起薄膜的损伤. 第二种中速离子 (能量为几电子伏或更低些) 最适合在近表面引起反应. 第三种团簇离子在膜中产生尺寸为 9.5~17nm 的颗粒. 随着氮压从低于 30mTorr 增加至 50mTorr, 快速离子指数式剧减, 第二种中速离子集中产生, 氮压再增至 100mTorr, 慢速团簇离子为主要成分. 50mTorr(6.7Pa) 时得到的 ZnTe 膜空穴迁移率达到峰值. 对这种膜进行的 X 射线衍射得到：薄膜晶格常数减少 0.4%, 说明小尺寸的 N(V 族) 替代了 Te(VI 族).

14.5 液相外延和固相外延

过饱和的液相和衬底接触后会在衬底表面沉积薄膜, 沉积材料和衬底的晶格匹配时可以外延生长单晶薄膜, 这就是液相外延. 在衬底上先沉积非晶薄膜, 再提高温度使非晶薄膜/单晶衬底界面上外延生长成单晶薄膜, 这就是固相外延.

14.5.1 液相外延生长

液相外延生长常被用来生长化合物半导体薄膜. 如富 Ga 的饱和 Ga-As 液体在略低于液相线的温度下会在 GaAs 单晶衬底上外延生长 GaAs 薄膜. 为了补充液体中的 GaAs, 液体上部的温度略高于液相线并和 GaAs 源片接触, 这样就可以不断把 GaAs 溶解到液体中来. 除了液相外延生长 GaAs 之外, 还可以生长 InP 等二元化合物半导体薄膜.

实际上液相外延生长主要被用来生长三元以至四元化合物半导体薄膜. 如利用富 InGa 的 In-Ga-As 等液相在 GaAs 单晶衬底上生长 GaInAs 等三元以至四元化合物半导体薄膜.

液相外延生长和气相外延生长对晶格错配度的要求不同, 气相外延时要求晶格错配度小于 10%, 而液相外延时只有在晶格错配度小于 1%时才能生长出表面平滑、完整的化合物半导体薄膜. 如 GaAs 和 AlAs 的晶格错配度小于 0.2%, GaAs 和 GaAlAs 的晶格错配度更小, GaAs 单晶衬底上外延生长 GaAlAs 薄膜已取得成功, GaAlAs/GaAs/GaAlAs 双异质结已用于半导体激光器. GaAs 上生长 $Ga_{1-x}In_xAs$ 层时 x 必须小于 0.14, 使晶格错配度小于 1%. 晶格错配度大于 1%时, 可以设计不同的 x 分层或连续过渡, 用这种方法在 GaAs 单晶衬底上外延生长成功了 GaInAs 和 GaAsSb 薄膜. 以上几个例子中外延层和衬底有两个共同的元素, 在外延层和衬底只有一个共同的元素的情形下也可以外延, 如在 GaAs 单晶衬底上可以外延生长 GaInP, 在 InP 单晶衬底上可以外延生长 GaInAs 薄膜. 单晶衬底上还可以外延生

长四元固溶体, 如 InP 单晶衬底上可以外延生长 GaInAsP, 并在 GaInAsP 上生长 InP, 这种双异质结可用于红外激光器和探测器.

液相外延层的组分不仅和液相的组分有关, 它还和元素的分配系数有关. 所谓分配系数是元素在固相中的组分和液相中的组分之比. GaAs 衬底上外延生长 GaAlAs 时 Al 的分配系数可以达 100, 而 Ga 的分配系数还不到 1. 因此先生长的 GaAlAs 中含铝量超过液相的含铝量, 使液相中的铝贫化, 从而使后生长的 GaAlAs 中含铝量降低.

GaAs 衬底和 Ga-Al-As 液体不平衡, 两者刚接触时 GaAs 衬底会回溶到 Ga-Al-As 液体中去, 回溶使液体局部饱和, 使 GaAlAs 层迅速形成. 继续在 GaAlAs 层上生长时 GaAs 层回溶就少得多. 类似地, GaAs 上生长 GaInAs 层时回溶显著, GaInAs 层上生长 GaAs 层时没有回溶. 不少系统由于回溶严重而不能进行液相外延. 但适当的回溶可以被用来去除衬底表面的机械损伤和缺陷.

液相外延生长还被用来在硅衬底上生长硅外延层, 它的特点是可以在较低温度下进行, 如利用 Au-Si 熔体可以在 400°C 外延, 利用 Au-Bi-Si 或 Au-Pb-Si 熔体可以在 284°C 进行外延. Bi-Si-Ge 液相外延还被用来在硅衬底上生长 SiGe 超晶格应变层材料. 除了直接生长之外, 还可以横向外延生长, 即在覆盖氧化硅的硅衬底的窗口上向上生长后再横向外延生长. 利用液相外延生长, 有可能制备出成本低、性能好的器件[7].

气–液–固外延生长也可以包括在液相外延生长之中. 在硅衬底上蒸上金后高温 (如 950°C) 退火, 可以在硅衬底上形成分散的液态 Au-Si 合金小滴. 这些液滴在外延炉中会吸收 CVD 过程中分离出来的硅原子达到过饱和, 在液滴下部温度略低的情况下, 硅原子将在液–固界面不断外延生长 (即液相外延生长), 而液滴上部不断吸收硅原子使液体中的硅原子含量保持过饱和, 经过一定时间后硅衬底上长出许多硅晶须, 晶须上留有 Au-Si 合金小滴. 利用气–液–固外延生长法已生长了 Ge、GaP 和 Ga(AsP) 晶须. 这样生长的晶须直径一般是微米量级[8].

14.5.2 固相外延生长

这里有两种情形：一是非晶固态中的元素直接在单晶衬底上外延; 二是非晶固态中的元素通过金属化合物层在单晶衬底上外延.

第一种情形中非晶固态的形成是离子注入的结果. 能量为 250keV 的硅离子可以在硅单晶深几百纳米处形成 100nm 量级的非晶层 (一般离子在射程的末段产生离位原子形成非晶态), 如注入量达到 $10^{15}/\mathrm{cm}^2$ 并且注入离子的能量可以逐步降低, 则可以在硅单晶表面几百纳米范围内形成非晶层. 在相当低的退火温度下非晶硅会在单晶上外延, 直至全部转变为单晶. Si 的 [100] 取向的外延生长速率约为 [110] 取向的 3 倍, 约为 [111] 取向的 25 倍, 从外延生长速率和 1/T(温度的倒数) 的关

系得出硅外延生长的激活能为 2.4eV. Si[100] 取向的外延生长速率在 550°C 时达到 10nm/min. 类似地, Ge 外延生长的激活能为 2.0eV, Ge[100] 取向的外延生长速率在 350°C 时达到 10nm/min, Ge[100] 取向的外延生长速率约为 [110] 取向的 2∼3 倍, 约为 [111] 取向的 10 倍. O 离子注入量达到 $10^{21}/\mathrm{cm}^3$ 时, Si[100] 取向的外延生长速率显著变慢, 而 P、B, 特别是 B 使 Si[100] 取向的外延生长速率显著加快.

第二种情形中非晶固态中的元素通过金属层在半导体衬底上外延. 这种金属层可以和硅或锗形成共晶系, 也可以和硅形成金属硅化物. 共晶系中三层结构可表示为 a-Si/M/c-Si 等, 这里的 M 是 Al、Au 等金属. 在 a-Si/M 界面附近金属中 Si 的溶解度大于 M/c-Si 界面附近金属中 Si 的溶解度, 因此 M 层中存在流向 Si 单晶的硅原子流, 实验得出 Si 原子在 Si 单晶上以岛状模式开始生长, 进而小岛长大, 联结成膜. 这样在外延膜中就存在较多的缺陷, 如层错和孪晶等.

在形成金属硅化物的系统中开始退火后形成 a-Si/MSi_x/c-Si 结构, 这里的 MSi_x 表示 $\mathrm{Pd_2Si}$ 等金属硅化物. 金属硅化物在相图中有一定的宽度, a-Si/MSi_x 界面处金属硅化物的硅含量比 MSi_x/c-Si 界面处金属硅化物的硅含量高, 因此 MSi_x 层中存在流向 Si 单晶的硅原子流, 于是 a-Si 中的硅原子通过金属硅化物在单晶硅上以岛状模式生长.

硅单晶表面容易生成氧化层阻碍硅原子在单晶上的外延, 解决的办法是用射程到达 M/c-Si 界面的离子使界面附近的原子混合以破坏氧化层. 在形成金属硅化物时化合物的形成过程可以把薄氧化层消耗干净, 此时不需要用离子束.

表 14.4 给出九种金属硅化物的传输温度 T_t 和熔点 T_m 的值. 所谓传输温度 T_t 是通过硅化物每小时将 100nm 的 a-Si 传输到硅单晶的温度. 从表可见 $T_\mathrm{t}/T_\mathrm{m}$ 大多数处于 0.5∼0.6 的范围内. 传输温度和金属硅化物的形成温度也有类似的关系, 即传输温度随金属硅化物的形成温度的升高而升高.

表 14.4 金属硅化物的传输温度 T_t 和熔点 T_m

金属硅化物	$\mathrm{Pd_2Si}$	PtSi	NiSi	$\mathrm{CrSi_2}$	$\mathrm{FeSi_2}$	$\mathrm{CoSi_2}$	$\mathrm{TiSi_2}$	$\mathrm{VSi_2}$	$\mathrm{RhSi_2}$
传输温度 T_t/°C	486	525	590	810	660	700	830	730	610
熔点 T_m/°C	1130	1129	990	1550	1212	1326	1540	1750	–
$T_\mathrm{t}/T_\mathrm{m}$	0.45	0.53	0.68	0.59	0.63	0.61	0.61	0.50	–

固相外延可以形成所谓的 SOI(Si on insulator) 结构. 用几百千电子伏能量的氧离子注入硅单晶, 当剂量略大于 $10^{18}/\mathrm{cm}^2$ 时, 在硅单晶一定深度形成非晶层, 但上层仍保持为单晶层, 如 200keV、350keV、1000keV 氧离子注入后, 此非晶层分别在 0.15μm、0.35μm、1.0μm 处. 随后的高温 (1150∼1250°C) 退火, 可以使非晶硅原子在上下两层硅单晶上外延生长, 同时含氧的非晶层变成比较平整的绝缘的 $\mathrm{SiO_2}$ 层. 在这样的表层硅单晶上已制成 MOS 器件.

固相外延还可以实现晶态硅的横向生长. 在单晶硅上生成一层 SiO_2 并在它上面开出窗口, 再沉积一层非晶硅. 在 550~650°C 氮气氛中退火, SiO_2 窗口内的非晶硅先在硅单晶表面外延并向上生长, 长出窗口后开始横向生长.

14.6　有机薄膜生长

14.6.1　朗缪尔–布洛吉特 (Langmuir-Blodgett) 法[9]

在水–空气界面上延伸的单分子薄膜通常称为朗缪尔膜, 布洛吉特首次将朗缪尔膜沉积在固体衬底上, 制备出第一个单分子积累的多层膜, 这就是朗缪尔–布洛吉特膜, 即 LB 膜.

图 14.8 是单槽水浴法制备 LB 单层膜的示意图. 图中 a 是水浴槽, 通常由特氟纶 (teflon) 材料制成; b 是隔离物, 可控制施加给有机单层膜的压强; c 是移动隔离物的马达; d 是反馈控制部件; e 是测量表面压强的天平; f 是移动衬底上下的马达; g 是固体衬底, h 是具有亲水端和疏水分子链的两性有机分子(amphiphile), 如硬脂酸等. 由于头端和分子链的不同性质, 使得这些分子在水–气界面具有有序的取向. 将有序的有机分子沉积到固体衬底上, 可以得到具有有序结构的有机膜. 双槽水浴法可以制备多层结构的 LB 膜, 即先生长一层 A 分子的单层膜, 再生长一层 B 分子的单层膜, 如此交替往复, 从而生长出具有周期结构的 ABABAB··· 的 LB 多层膜.

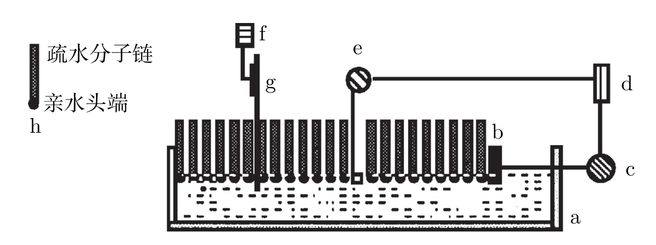


图 14.8　LB 膜在固体衬底上沉积的示意图

制备 LB 膜对环境的要求高, 系统也很昂贵, 需要完全控制气氛、温度和湿度. LB 膜生长过程中对防震要求很高, 水浴槽通常需放置在具有良好减震效果的防震平台上, 需要清洁空气, 特别要避免有机气体物质对生长环境, 特别是空气的污染.

为了得到单分子膜, 固态溶质材料必须首先溶解于一种适当的溶剂 (如氯仿、正己烷等) 中, 典型溶液浓度是 0.1~1.0mg/mL. 要求溶剂不与单分子发生化学反应, 使用时不溶解于底层液体. 最常用的底层液体 (subphase) 是水, 也有人用水银和甘油等. 所用的水是经过过滤去离子的高纯水, 并且其 pH 值需通过离子含量进行控制和调节. 不同的两性有机分子对水的这些参数的敏感性是不同的. 通常条件

下, 水表面张力的标准值是 25°C 时 72.0 mN·m^{-1}. 常用的衬底通常应具有亲水表面, 如玻璃、石英, 以及一些有氧化物的金属表面, 如 Al、Cr、Sn 等. 如今最常用的衬底是硅片, 但使用前要经过亲水化处理. 经过亲水化处理的 Au、Ag、GaAs 等也可作为制备 LB 膜的衬底.

将溶解好的溶液用微升注射器适量地滴在超纯水的表面上, 溶液立即向外扩展, 在扩展过程中, 有机溶剂挥发掉, 留下最初的无序分布的分子, 此时近邻分子间平均间隔比较大, 有几个分子长, 层内分子之间相互作用力很弱, 表面压为 0. 通过调节水浴槽的隔离物, 减小漂浮层有效面积来增加表面分子密度, 表面压发生明显变化. 在整个漂浮层被压缩的过程中, 单分子层要经历几次相变, 这种转变可以通过表面压与膜面积的关系曲线 (即 $\pi-A$ 曲线) 来鉴别, 如图 14.9 所示.

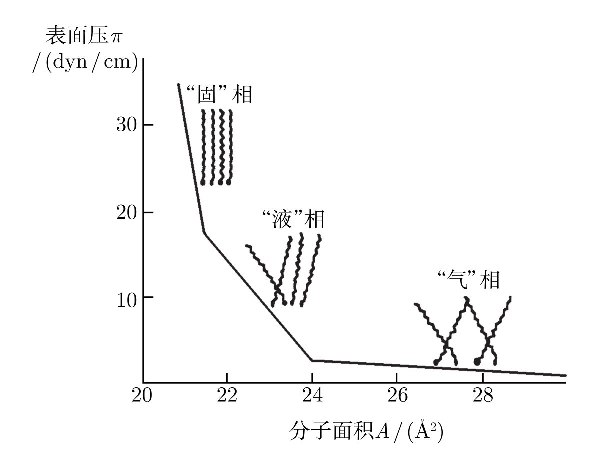


图 14.9 LB 膜的 $\pi-A$ 曲线示意图

表面压保持在零或很低的压力时, 称为气态相; 当进一步压缩膜面积时, 表面压突然线性地增加, 分子开始在水面上定向, 致使烷基链伸直起来, 大约垂直于水表面, 这时分子仍然没有压紧, 而被看做二维液态相; 进一步压缩, 表面压开始更快地上升, 相变分子有序排列成二维准固态层而不可压缩, 分子之间有很强的键 - 键内作用, 分子紧密地压紧排列. 如果把此段曲线外推到零表面压, 此时与横坐标的交点即为固态层内单分子的面积, 硬脂酸每个分子占有的面积为 0.22nm^2. 如果进一步缩小面积, 最后单分子膜会崩溃. 脂肪酸不是唯一能形成单分子膜的化合物, 还有许多其他不同类型的分子也能溶于有机溶剂中并在水的底相上扩展, 形成朗缪尔膜. 它们中间有各种染料分子、荧光化合物、生物蛋白和酶、低聚物和聚合物等.

将 LB 膜从液体表面拉制到固体衬底表面的常规方法是垂直沉积法, 这也是布洛吉特和朗缪尔首次提出的方法. 通过控制提拉或下压过程的力, 就可以控制 LB 膜在衬底上的沉积.

除了垂直沉积法外, 也有人利用水平提升法和滚动法, 但目前还有许多实际的困难没有很好解决, 如薄膜的倒转、起皱等.

LB 膜根据单分子膜的排序分为 X,Y,Z 型膜. 如果交替地使用下压和提拉法沉积分子膜, 这种沉积的多层膜结构称为 Y 型; 如果仅通过下压法沉积分子膜, 提拉衬底时不沉积分子膜, 这样得到的多层膜结构称为 X 型; 如果仅通过提拉法沉积分子膜, 下压衬底时不沉积分子膜, 这样得到的多层膜结构就是 Z 型. 在实际制备过程中, 常选两种不同的分子, 可以建立起 ABABAB··· 型结构, 使相邻两层中分子的头同头、尾同尾相连接, 从而避免每层中偶极矩的相消, 形成宏观极化的 LB 膜.

LB 膜的完整性、均匀性、重复性、厚度等可以用多种方法进行检测, 常用的方法有: 光谱法、频率法、电容法, 以及扫描探针显微术.

LB 膜在衬底上的脱附也是必须考虑的. 膜中分子间相互作用可以分成两部分: 一是分子间碳氢链间的范德瓦尔斯力; 二是头端基团间的静电相互作用力. 如果温度高到足以打断范德瓦尔斯力和静电相互作用, 则分子脱附表现为一个一个脱附. 如果在某一温度下范德瓦尔斯力已被打断, 而静电相互作用仍然保持, 分子脱附表现为双体脱附. 脱附激活能有很大的差异, 低的约为 0.02eV, 高的约为 0.2eV.

LB 膜可以作为有源器件, 也可以用在无源器件. LB 膜在无源器件中主要用于: ①电子束刻蚀用的掩膜; ②用做润滑剂; ③超薄绝缘层, 可在许多高效半导体 GaAs、InSb、InP 等表面上成膜并形成场效应管; ④液晶显示器等. LB 膜在有源器件中的应用有: ①电光转换 LB 膜, 可以实现光发射的持续进行, 这种电致发光可以用于平板彩色显示; ②光电转换 LB 膜, 可以构成分子电池; ③光致变色 LB 膜, 可以用做光存储介质; ④非线性光学 LB 膜, 这种 LB 膜可能做成各种特殊器件; ⑤利用 LB 膜对温度和其他性能的依赖关系制备红外敏感、气敏、仿生 LB 膜器件等.

14.6.2 自组装单层膜 (self-assembled monolayer)[10]

分子自组装薄膜是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或固/气界面形成热力学稳定和能量最低的有序膜.

从能量角度看, 自组装的活性剂分子可分为几个部分. 第一部分是头端基团, 它通过化学吸附到衬底表面, 因而分子与衬底间有较强的相互作用, 使得有机分子通过头端基团钉扎在衬底上的特殊位置上. 由于头端基团和衬底为放热反应的化学吸附, 分子总是试图尽可能占有每个可能的表面束缚位置, 因此有将已吸附的分子推向紧密堆积的趋势. 这意味着尽管分子与衬底间是化学吸附, 分子仍然有一定程度的表面迁移率. 分子的第二部分是烷烃链或衍生基团, 分子链间是范德瓦尔斯作用, 能量只有几千卡每摩尔的量级. 第三部分是末端基团 (对于自组装膜而言, 也叫表面功能团或表面基团), 对于简单的烷烃链, 就是甲基 (CH_3). 尽管从 He 衍射

谱和傅立叶红外光谱结果来看, 表面基团是热无序的, 但从化学的角度来看, 自组装膜是有序的、密堆的分子膜.

相对 LB 膜, 自组装膜的制备容易得多, 也无须昂贵的制备系统. 简单地说, 制备自组装膜, 只需要选择合适的衬底, 常用的衬底有 Au(111)、Pt(111)、Ag、Al、Si、云母、玻璃等; 根据不同的组装分子选择合适的溶剂, 如乙醇、四氢呋喃、环己烷等; 配制一定浓度的溶液, 对于分子量较大的组装分子, 为了充分溶解, 制膜前还需要搅拌、过滤. 溶液浓度根据需要, 可以从几个微摩尔浓度到几个摩尔浓度. 溶液准备好后, 将衬底浸入溶液一定时间, 捞起后冲洗, 吹干即可.

研究得最多的自组装单层膜可以分为三种类型：①由脂肪酸自组装的单层膜; ②由有机硅及其衍生物自组装的单层膜; ③烷烃硫醇 (alkanethiol) 在 Au 表面自组装的单层膜. 自组装技术除制备单层膜外, 还可以生长多层膜. 多层组装是在单层膜的基础上进行的, 它要求在自组装单层膜的表面进行化学修饰, 连接上羟基、羧基、酯基、$-P(OH)_3$、氨基、卤素等, 这些表面活性基团能够直接用于下一层的组装, 或通过化学反应转变成功能基, 从而有利于下一层的组装, 得到的功能化表面又可继续进行二次自组装和功能化, 如此重复可获得多层自组装薄膜.

硅烷的自组装膜有着重要的应用背景, 如微机械的表面润滑, 催化或生物分子的黏附膜, 也可以用来组装光学分子器件, 如有机发光二极管、分子导线、分子整流器等. 除了在溶液中生长自组装薄膜以外, 近年来发展起来的 “印章” 技术有着明显的应用背景. 将事先制备好的具有特殊图形的 “印章”, 蘸上配制好的待生长分子的溶液, 印到特定的衬底上, 在衬底上生长出具有特殊图形的自组装薄膜. 这在微电子器件、光学器件、材料制备上都有重要的应用前景. 通过选择不同链长的有机分子, 可以根据需要制备出厚度可控制的自组装薄膜, 这在很多应用中也是十分重要的. 但是, 自组装的分子电子器件要达到实用的程度, 还需要深刻理解分子结构与功能的关系, 还必须发展和发现新的自组装体系.

14.7 化学溶液涂层法

化学溶液涂层后热解生长无机单晶薄膜方法是一种新颖的、经济的 (不需要大型沉积设备) 生长无机单晶薄膜的方法[11]. 已制备成的单晶薄膜有: 蓝宝石 Al_2O_3(0001) 单晶上的 $LiNbO_3$、中间有 Fe_2O_3 缓冲层的 $LiNbO_3$; $SrTiO_3$ 或 $LaAlO_3$ (100) 单晶上的 Pb(Zr,Ti)O_3; $SrTiO_3$ 单晶上的 $BaTiO_3$; $SrTiO_3$ 单晶上的 $SrZrO_3$; 含 9.5mol%Y_2O_3 的 Zr(Y)O_2 立方单晶上的含 6~40mol%Y_2O_3 的 Zr(Y)O_2 膜; MgO 单晶上的 CdO、CaO、SrO 膜. 制备成的还有 BiSrCaCuO 超导膜、含稀土元素的铝酸盐膜、Si 单晶上的 TiO_2 和 ZnO 膜等. C 化物、N 化物膜也可能制成. 在一定氧分压窗口下还可以制备成 Pb、Bi、Sn、Cu 金属膜. Ag、Au、Pt 等贵金属膜也可

以制成.

化学溶液涂层法需要先配制金属有机分子的溶液. 可以利用的金属有机分子有：金属羧酸盐 (carboxylate), $M(OOCR)_n$(分子式中的 M 是金属原子, R 是碳氢化合物分子, 如 CH_3 等); 金属醇盐 (alkoxide), $M(OR)_n$; 金属双醇盐 (double alkoxide), 如 $(OR)BaOTi(OR)_3$ 等; 金属杂化醇盐, 如 $(Ac)PbOTi(OR)_3$(Ac 为 acetyl, 乙基) 等. 将它们溶解进共同的溶剂中并通过它们的浓度调节不同金属原子的比值, 如通过 $(Ac)PbOTi(OR)_3$ 和 $(Ac)PbOZr(OR)_3$ 的浓度调节 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 中 Zr、Ti 金属原子的比值.

金属有机分子, 如金属醇盐经过下列两步反应可以形成 M—O—M 网络:

$$M(OR)_n+H_2O = (OH)M(OR)_{n-1}+ROH$$

$$M(OR)_n+(OH)M(OR)_{n-1} = (OR)_{n-1}MOM(OR)_{n-1}+ROH$$

后一式中已形成 M—O—M 键.

通过旋转离心涂层法 (类似集成电路工艺中涂光刻胶的方法) 或浸渍涂层法在单晶衬底上附着一薄层溶液, 经中温 (150~500°C) 热解处理可以合成复杂金属氧化物, 如 BiSrCaCuO 超导体、$Pb(Zr,Ti)O_3$ 等. 由于热解处理时大量溶剂和碳氢化合物挥发出去, 需要避免合成过程中发生稠浆或凝胶的龟裂. 简单的理论分析得出, 薄膜中一般出现张应力, 由张应力引起裂缝 (长度为 c) 时, 周围 ct^2 体积范围内应变能得到松弛 (t 是薄膜厚度), 但裂缝表面能和 ct 成正比, t 很小时应变能松弛引起的自由能下降还抵不上表面能引起的自由能增大. 这就是说, 应该控制膜厚度小于产生裂缝的临界厚度. 对许多形成脆性凝胶的场合, 此临界厚度约为 100nm. 如实际应用时此厚度不够, 可以多次涂层和热解来增加厚度.

热解过程伴随着无机化合物的晶化. 由于热解温度远低于化合物的熔点, 临界晶核的尺寸很小, 观察到晶化网络中的晶粒小于 2nm. 由于此温度下扩散受到限制, 常观察到亚稳相, 例如, $PbO\text{-}TiO_2$ 系中先由非晶相转化为亚稳相烧绿石 (pyrochlore) 结构, 再进一步形成非化学比的钙钛矿结构. 这种扩散受限的亚稳相晶化现象在 Al_2O_3 晶化、TiO_2 晶化等许多过程中均可发生.

薄膜和衬底结构相同并且错配度小时, 在热解过程中发生晶粒的外延生长, 这些外延的纳米晶粒位于薄膜/衬底界面. 如醋酸锆和硝酸钇水溶液在含9.5mol%Y_2O_3的立方 $ZrO_2(100)$ 上热解时 (400°C) 可形成含 6~40mol%的立方 $Zr(Y)O_2$ 薄膜 (最大错配度为 1.59%). 在更高温度 (900~1100°C) 下外延晶粒可吞并其他晶粒延伸到薄膜的中部以至表面. 由点阵错配引起的应变能也可以通过位错网络的形成而得到松弛. 这和气相外延的情况类似, 但位错网络形成的机制还不清楚. $LiNbO_3$ 膜和 Al_2O_3 衬底错配度约 8%, 薄膜具有嵌镶结构, 其中还有转过 60° 的第二外延取向. 用溶液法生长 Fe_2O_3 缓冲层后上述错配度减至 2%, $LiNbO_3$ 薄膜的嵌镶结构减弱, 第二外延取向消失.

可以在立方 $SrTiO_3$(100) 衬底上生长 $PbTiO_3$ 膜, 在约 400°C 时先形成多晶亚稳烧绿石相, 420° 保温 1 小时转变为钙钛矿, 此时出现少数贯穿薄膜的外延晶粒, 进一步加热至 800°C 以上可使整个膜成为致密的外延结构, 但冷却通过居里温度 (约 480°C) 时, 由于立方结构向四方结构的转变在薄膜中出现一系列孪晶薄片以松弛应变能. 在 $PbTiO_3$ 外延生长中, 驱动力来自晶粒间界能和亚稳相–稳定相转变能, 它一方面使少数晶粒快速长大, 另一方面使膜中空隙增多, 单晶的有序度降低.

错配度超过 8%的衬底, 甚至非晶衬底上的薄膜也可以通过晶粒的异常长大而择优取向. 如一些晶粒的尺寸大于膜厚, 并且其表面能和界面能低, 由它们吞并其他小晶粒是有利的. 大晶粒接触后在三叉晶界上的沟槽可以向下发展到衬底使薄膜中出现小空洞, 以至使薄膜裂成许多孤立的球冠状岛. 晶粒和衬底的润湿角愈大, 晶粒尺寸愈大 (晶粒密度愈小), 膜愈薄, 愈容易发展成孤立的岛. 随着晶粒尺寸/膜厚比和润湿角的不同可以分为: 孤岛区、连续多晶区和二者之间的多孔区 (三叉晶界处出现许多微空洞). 在外延单晶岛的样品上再次利用涂层法可以生长出连续的单晶薄膜.

在溶液法生长的薄膜上可以用以下方法形成图形: ①激光束扫描进行热解; ②加入光敏剂后紫外线光刻; ③在衬底上形成疏水性图形, 再除去疏水处的热解膜. 用后两种方法已制成 $LiNbO_3$ 薄膜图形.

最近在普通压强和中温下用水热法直接生长出了 $BaTiO_3$ 多晶薄膜. 还有人在 $SrTiO_3$ 上用水热法外延生长出 $BaTiO_3$ 薄膜. 纳米级晶体先在衬底表面台阶上生长, 再进一步联结成单晶. 类似地在 $SrTiO_3$ 和 $LaAlO_3$ 晶体上已外延生长出 $Pb(Ti,Zr)O_3$ 薄膜.

化学溶液制备薄膜法还包括古老的电镀法和化学镀法. 电镀过程是金属离子在电镀液中输运到衬底 (阴极) 并且沉积的过程, 它也包括成核和长大的过程, 因此电镀膜是多晶. 适当配制电镀液后可以电镀合金膜. 目前集成电路工艺中已经用铜代替铝以降低导线的电阻, 有些研究结果说明电镀铜工艺比物理气相沉积方法更好.

化学镀法是在适当的溶液中金属离子在衬底上直接被还原并且沉积的过程, 如在加热的次磷酸盐溶液中可以在硅片上化学镀上镍膜. 化学镀薄膜也是多晶.

参 考 文 献

[1] 王华馥, 吴自勤. 固体物理实验方法, 第一章. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[2] 杨树人, 丁墨元. 外延生长技术. 北京: 国防工业出版社, 1992.

[3] Tsang W T. J. Crystal Growth, 1991, 111: 529.

[4] 陈正豪. 物理, 1995, 24: 719.

[5] Cheung J Y, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1987, B5: 705.

[6] Kanai M, et al. Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 1802.
[7] 江鉴, 等. 物理, 1996, 25: 666.
[8] Freeman G R, et al. Acta Crystallogr., 1972, B28: 2906.
[9] Abraham Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Films. San Diego: Academic Press, Inc., 1991: 101–236.
[10] Abraham Ulman. Thin Films-self-assembled Monolayers of Thiols. San Diego: Academic Press, Inc., 1998.
[11] Lange F F. Science, 1996, 273: 903.

第十五章　薄膜研究方法

薄膜研究的方法很多, 它们分别被用来研究薄膜的结构、组分和物理性质. 研究结构的衍射方法包括 X 射线衍射、电子衍射、反射高能电子衍射、低能电子衍射、氦原子散射等. 观察显微图像的方法有透射电子显微术, 反射电子显微术, 低能电子显微术, 利用微电子束的扫描电子显微术和 1981 年发明的扫描探针显微术. 材料组分分析方法主要有电子束激发的 X 射线能谱、俄歇电子能谱、光电子能谱、场离子显微术、二次离子质谱、离子束的卢瑟福背散射谱等. 物理性质检测方法中主要介绍易于表征薄膜原子结构和电子结构的光学方法.

15.1　X 射线衍射方法

X 射线衍射方法可以用于薄膜研究. X 射线衍射和其他衍射方法 (如电子衍射、反射高能电子衍射、低能电子衍射、氦原子散射等) 有共同的物理基础, 它们都利用电磁波 (或物质波) 和周期结构的衍射效应, 这里的关键是不同衍射方法牵涉到不同的衍射体积 (从大块晶体到表面几层原子), 在具体介绍衍射方法之前, 有必要先说明各种衍射方法的共同的物理基础.

15.1.1　研究晶体结构的衍射方法的物理基础

研究晶体结构的衍射方法的物理基础是布拉格公式和衍射理论. 布拉格公式一般表示为

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{15.1}$$

如图 15.1 所示, 这里的 d 是 (hkl) 晶面间距, θ 是布拉格角 (入射角或衍射角), 整数 n 是衍射级数, λ 是 X 射线或电子的波长. 出射的衍射线方向是晶面 (不一定是晶体的几何表面) 的镜面反射方向 (入射角和衍射角都等于布拉格角), 因此布拉格衍射又称为布拉格反射. 图 15.1 以 X 射线衍射为例, 入射方向 $\boldsymbol{k}_0$ 和衍射方向 $\boldsymbol{k}$ 的夹角是 2θ, 试样以 θ 角转动、探测器以 2θ 角转动时, 产生衍射峰的晶面和入射方向、衍射方向始终保持着镜面反射关系. 这就是常规的 $\theta-2\theta$ 测量法. 由布拉格公式可知, 衍射峰位 θ 随 d/n 的减小而增大. 如面心立方单晶体的 (111), (222), (333)$\cdots$ 的峰位 θ 愈来愈大 (这里 nnn 表示 111 晶面的 n 级衍射). 面心立方多晶体的 (111), (200), (220), (311), (222), (400)$\cdots$ 的峰位 θ 愈来愈大, 因为它们的 d/n 愈来愈小.

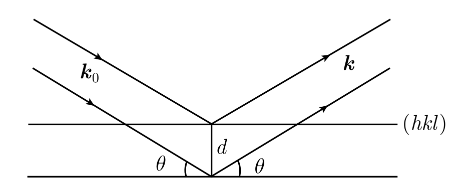


图 15.1　X 射线的布拉格衍射

布拉格公式是实际的正空间中的规律, 它的量纲是长度 L, 它可以在倒易空间 (量纲是长度的倒数 $1/L$) 中用厄瓦耳 (Ewald) 作图法表示出来. 下面可以看到, 两者是完全对应的. 厄瓦耳作图法的步骤如下 (图 15.2, 也以 X 射线衍射为例):

(1) 在倒易空间中以 C 为球心、$1/\lambda$ 为半径作厄瓦耳球;

(2) 令球半径 CO 为入射波矢 $\boldsymbol{k}_0$, 其方向为入射方向, 其长度为 $1/\lambda$;

(3) 按照由正点阵取向决定的倒点阵取向, 将倒点阵放进倒易空间, 并使倒点阵的原点和入射波矢末端 O 点重合;

(4) 通过 O 点垂直纸面的轴转动倒点阵 (正点阵相应转动), 使倒阵点 G 和厄瓦耳球重合, 此时的 CG 就是衍射波矢 $\boldsymbol{k}$. 它决定衍射峰的方向. $\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}$ 决定衍射面.

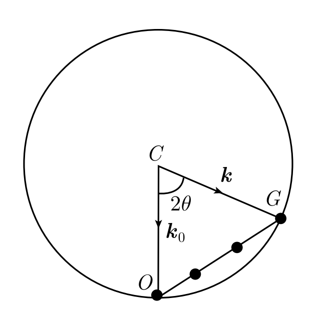


图 15.2　确定衍射束方向的厄瓦耳作图法

下面证明在上述镜面反射关系下布拉格公式和厄瓦耳作图法得到的衍射峰的方向完全对应. 倒点阵矢 OG 可以表示为 $n\boldsymbol{g}$(图中 OG=3$\boldsymbol{g}$, $\boldsymbol{g}$ 是 OG 方向的最短矢量, n 是整数, 表示衍射级数), 由图 15.2 可见

$$\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = n\boldsymbol{g} \tag{15.2}$$

由 $\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}$ 的长度等于 $1/\lambda$ 和它们的夹角等于 2θ, 以及 $g = 1/d$(固体物理和晶体学给出: 倒点阵矢 $\boldsymbol{g}$ 和对应的晶面垂直, 它的长度等于对应晶面间距的倒数), 得到标量公式如下

$$2(1/\lambda)\sin\theta = ng = n/d$$

即得到了布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$. 由此可见, 厄瓦耳作图法和布拉格公式完全对应, 它也可以得出衍射峰的方向. 如在厄瓦耳图中把垂直 $\boldsymbol{g}$ 的对应晶面画出, 则 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}_0$ 处于对应晶面的镜面反射方向.

不论是布拉格公式还是厄瓦耳作图法, 都不能给出衍射峰的强度. X 射线衍射的运动学理论和动力学理论可以给出 X 射线衍射强度. 电子衍射的运动学理论和动力学理论可以给出电子衍射强度. 运动学理论假设入射波的振幅不随不断的衍射而衰减 (不太合理, 因不符合能量守恒), 它只在衍射振幅和入射振幅相比很小时才近似成立. 相应地, 运动学理论认为衍射波的衍射可以忽略不计. 这是衍射的运动学理论的基本假设, 动力学理论则不包含这两个近似. 由于材料中原子对 X 射线的散射作用远小于原子对电子的散射作用, 使 X 射线衍射的运动学理论的适用范围更宽 (如它适用于晶粒尺寸达几十微米的多晶体). X 射线衍射来源于电子云的相干散射, 经典理论告诉我们, X 射线是电磁波, 它入射到晶体后, 晶体中的电子云受到电磁场的作用发生受迫振荡, 振荡的电子云会散射电磁波, 这些电磁波是相干的, 即它们的强度由它们的振幅和相位决定, 同相位时强度很大, 异相位 (相位差等于 π) 时强度可以为 0. 相干散射波的振幅 A 和下面的积分成正比, 即

$$A \sim \int \rho(\boldsymbol{r}) \exp[-\mathrm{i}2\pi(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{r}]\mathrm{d}v \tag{15.3}$$

这里 $\mathrm{d}v$ 的积分范围是小晶体的体积, $\boldsymbol{r}$ 是体积元 $\mathrm{d}v$ 的位置矢量. $2\pi(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{r}$ 是 $\boldsymbol{r}$ 处电子云 $\rho(\boldsymbol{r})$ 和原点处电子云的相位差. 在晶面满足镜面反射条件下, $(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0)$ 矢量和晶面垂直, 由 $2\pi(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{r}$ 可知, 在晶面上的电子云的散射波的相位都相等, 也就是说, 在晶面上的电子云的散射波都同相位, 因此相干增强. 定义 $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{s}$ 被称为衍射矢量, 它的长度是 $2\sin\theta/\lambda$, 于是 $\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}$ 表示 $\boldsymbol{r}$ 矢量两端引起的以 λ 为单位的散射波的光程差, $2\pi\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}$ 表示 $\boldsymbol{r}$ 两端引起的相位差.

可以把 (15.3) 式的小晶体的体积划分为所有原子的体积, 先分别在原子体积内进行积分得到原子散射因数, 再考虑它们的相位后求和得到

$$A \sim \sum f_i \exp[-\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_i] \tag{15.4}$$

这里 f_i 是原子的散射因数, 它表示一个原子在衍射波矢为 $\boldsymbol{k}$、入射波矢为 $\boldsymbol{k}_0$ 的条件下散射 X 射线的振幅是一个电子的 f_i 倍, $\boldsymbol{r}_i$ 是 i 原子的位置矢量.

类似地, 可以先在晶胞体积内进行积分得到晶胞的结构因数 (散射振幅)F_i, 再考虑它们的相位后求和得到

$$A \sim \sum F_i \exp[-\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_i] \tag{15.5}$$

这里 F_i 表示一个晶胞在衍射波矢为 $\boldsymbol{k}$、入射波矢为 $\boldsymbol{k}_0$ 的条件下散射 X 射线的振幅是一个电子的 F_i 倍, $\boldsymbol{r}_i$ 是晶胞的位置矢量, 它可以表示为 $l\boldsymbol{a}+m\boldsymbol{b}+n\boldsymbol{c}$(这里 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$

是元胞基矢, 因为元胞只含一个阵点, 所以 l, m, n 为整数). 当 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=n\boldsymbol{g}$ 时, 固体物理和晶体学可以证明 $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_i$ 为整数, 即 $2\pi(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}_i$ 等于 2π 整数倍, 此时所有晶胞的散射振幅的相位都相等, 衍射振幅达到极大, 这时的 $\boldsymbol{k}$ 决定衍射峰的方向. $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=n\boldsymbol{g}$ 时, 倒阵点正好到达厄瓦耳球面, 由此可见, 从衍射强度理论也可以得到衍射峰波矢的厄瓦耳作图法.

(15.3) 式是 X 射线衍射的运动学理论公式, 它只适用于晶体由取向略有差别 (取向差约 1°) 的嵌镶晶块组成的场合. 对比较完整的单晶体, 必须用 X 射线衍射的动力学理论.

以上讨论的衍射晶体虽然可以小到微米尺寸 (几千晶面间距), 但还是三维的, 由 X 射线衍射理论得到的强度 [即 (15.3) 式振幅 A 的平方] 的分布在倒易空间中很集中, 如以强度为峰值的一半作一曲面 (即所谓的半强度轮廓), 其尺寸很小, 因此可以如图 15.3 那样把半强度轮廓表示成接近于倒阵点 G 的尺寸很小的点 (强度峰值位于 G 点). 薄膜厚度降低到 0.1μm 以下, 半强度轮廓将伸展为一个杆 (即所谓的倒易杆), 杆的长度方向和薄膜的几何面垂直. 如果样品是针状晶体并且针的直径降低到 0.1μm 以下, 半强度轮廓将伸展为一个盘 (即所谓的倒易盘), 盘面和针状晶体外形垂直. 这些特点是由 (15.3) 式这种傅里叶变换决定的. (15.3) 式的积分范围是薄膜或针的几何外形, 由 (15.3) 式的平方决定的半强度轮廓和晶体的几何形状有倒易关系 (如薄盘状晶体和针状半强度轮廓的倒易关系).

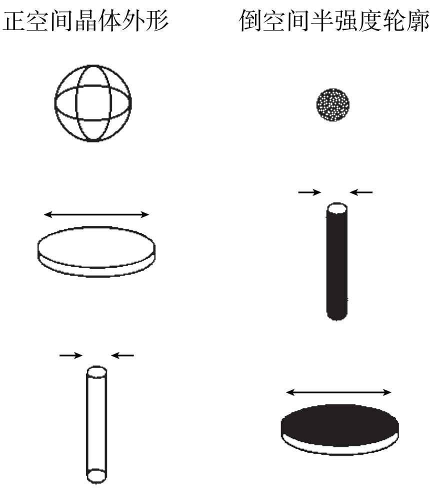


图 15.3　衍射晶体几何外形和衍射半强度轮廓的关系

由傅里叶变换, 即 (15.3) 式还可以得到: 正空间薄盘状晶体厚度愈小, 倒空间半强度轮廓针 (倒易杆) 愈长 (两者有反比的关系), 或正空间针状晶体尺寸愈细, 倒空间半强度轮廓盘 (倒易盘) 的半径愈大. 在表面分析中衍射晶体只有几层原子层

厚, 倒空间半强度轮廓伸展得很长. 在氦原子衍射中衍射晶体只有一层原子层厚, 倒空间半强度轮廓伸展得特别长.

对一维或二维方向上很小的晶体(薄盘状或针状晶体), 可以把倒空间半强度轮廓附加到每一个倒阵点上(倒阵点和半强度轮廓中心重合). 此时可以把厄瓦耳作图法推广, 只要半强度轮廓和球面相交, 相交的小面积和厄瓦耳球心的连线决定的方向上都有强度为峰值一半以上的衍射, 而倒阵点(半强度轮廓中心)和厄瓦耳球重合时得到的衍射强度为峰值.

15.1.2　常规 X 射线衍射

对多晶薄膜, 一般用常规的 X 射线衍射方法, 需要对外延生长的单晶薄膜进行更精密的测量时, 可以用双晶或三晶 X 射线衍射方法.

常规 X 射线衍射方法[1] 可以用来测定晶体表面的取向, 如晶体的密排 (111) 面和晶体的几何表面之间有一定的小的角度偏差(邻晶面), 就需要测定表面和 (111) 面之间的取向差. 测定的方法是按标准的手续将单晶试样装上衍射仪的特殊试样台, 此试样台可以绕晶体的几何表面的法线旋转 ϕ 角 (图 15.4), 把探测器调到 (111) 面的 2θ 角 (由布拉格公式算得), 脱开 $\theta-2\theta$(常表示为 $\omega-2\theta$) 联动机构, 使试样可以单独绕衍射仪的轴旋转 $\theta(\omega)$ 角, 反复旋转 ϕ 角和 ω 角, 使 (111) 面的衍射峰强度最大, 就可以得到晶体表面和 (111) 面之间的取向差. 用下面介绍的双晶衍射方法, 可以大大提高测量的精确度.

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、衍射仪测角台和探测器等组成. 进行常规 X 射线衍射时, 装在测角台上的多晶或单晶试样一般以 θ 角转动, 探测器以 2θ 角转动. 大多数仪器的转动轴沿垂直线, 试样也垂直放置, 少数仪器转动轴沿水平线, 起始的试样也水平放置 (图 15.4), 探测器得到的是一般的 X 射线多晶衍射谱, 从一系列谱峰可以得到相应的一系列衍射晶面间距 (所谓的 d 值), 如果衍射图上各个峰对应的晶面间距值 (d 值) 和某晶体的 PDF 卡 (多晶粉末衍射卡) 上的 d 值一致, 就可以由衍射谱把晶体结构确定下来. 如果多晶薄膜试样中的晶粒取向混乱, X 射

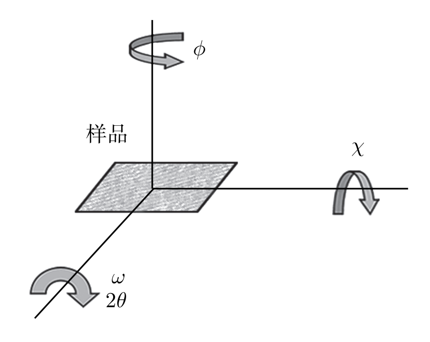


图 15.4　四圆衍射的示意图

线衍射图上峰的强度应当和 PDF 卡给出的强度一致. 除了样品和探测器分别绕样品表面上的轴以 $\theta(\omega)$ 和 2θ 转动之外, 样品还可以绕与样品表面垂直的 ϕ 轴以及 χ 轴 (χ 轴和 2θ 轴、ϕ 轴垂直) 转动, 这就是常用来做单晶结构分析的四圆衍射. 图 15.4 是四圆衍射的示意图.

15.1.3 高分辨和掠入射 X 射线衍射[2]

双晶衍射 (图 15.5) 时入射 X 射线经晶体单色器 A 得到单色性好、角发散度小的入射 X 射线束, 单晶试样 B 以 θ 角转动, 而探测器以较大的张角固定在 2θ 角位置, 测量的是一定角度范围内的衍射强度之和 (积分衍射强度), 得到的是所谓的摇摆曲线, 利用它可以确定试样的晶体结构的完整性 (如外延单晶薄膜的应变等). 前单色器 A 还可以改进, 即利用双晶以至四晶单色器得到单色性更好 ($\Delta\lambda/\lambda < 2\times10^{-3}$)、角发散度很小 ($< 12''$) 的入射 X 射线束.

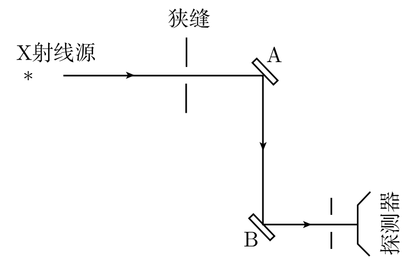


图 15.5 双晶衍射

三轴晶衍射 (图 15.6) 时探测器前加一个晶体单色器 (分析器), 和前单色器、试样单晶一起形成三轴晶衍射. 第三单晶分析器的作用是探测角度范围很窄的衍射强度, 此时如将分析器和探测器固定在 2θ 角位置, 转动试样单晶 θ 角, 测得的摇摆曲线的角分辨率有显著的改进. 如将试样单晶固定在 θ 角位置, 分析器和探测器

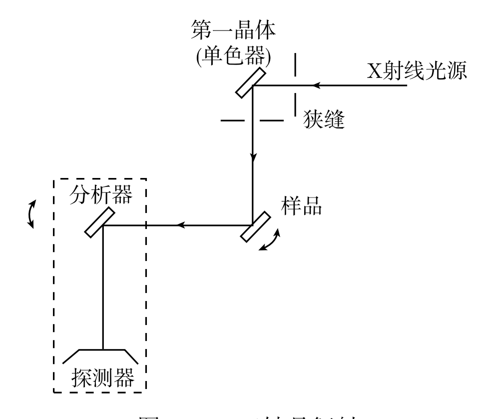


图 15.6 三轴晶衍射

在 2θ 角位置附近探测, 得到的曲线是角分辨率很高的衍射强度在布拉格角附近的分布. 如试样单晶按 θ 角、分析器和探测器按 2θ 角联动, 可以精确测定某一晶带不同晶面的衍射图.

图 15.7(a) 和 (b) 分别是常规的共面衍射示意图和掠入射非共面衍射示意图. 常规共面衍射时 ω(即 θ)、2θ 经常联动, 入射波矢量 $\boldsymbol{K}_{\rm i}$、衍射波矢量 $\boldsymbol{K}_{\rm f}$ 和样品表面的夹角 $\alpha_{\rm i}$ 和 $\alpha_{\rm f}$ 等于 θ. 它们和衍射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 组成的衍射面始终和样品表面垂直. 相应地, 掠入射衍射等被称为非共面衍射. 在图 15.7(b) 的掠入射衍射图中, 直角坐标 x, y 轴位于灰色单晶样品的表面, z 轴垂直于样品表面, 入射波矢量 $\boldsymbol{K}_{\rm i}$、衍射波矢量 $\boldsymbol{K}_{\rm f}$ 和它们在表面上的虚投影线的夹角分别为 $\alpha_{\rm i}$ 和 $\alpha_{\rm f}$, $\boldsymbol{K}_{\rm i}$、$\boldsymbol{K}_{\rm f}$ 和衍射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 组成的衍射面 (图上的绕 x 轴反时针向上转动一个小角的透明平面) 和灰色样品表面形成量级为 1° 的小角度, 相应的 $\alpha_{\rm i}$ 和 $\alpha_{\rm f}$ 角也很小. 图 15.7(c) 是掠入射条件下波长为 0.154nm 的 X 射线在 Si(001) 中的穿透深度随 $\alpha_{\rm i}$ 和 $\alpha_{\rm f}$ 的变化曲线. 从图可见, $\alpha_{\rm i}$ 小于临界角 0.22° 时, 即使出射角扩大到 1.6°, 穿透深度也限于单晶的 100nm 量级的表层. 由此可见, 对于目前高技术中常遇到的 10nm 量级的薄膜, 应当经常考虑用掠入射, 以减少和免除衬底的干扰. 需要指出的是, 掠入射时产生衍射的晶面接近和样品表面垂直, 穿透的厚度随掠入射角而有改变. 由图可见,

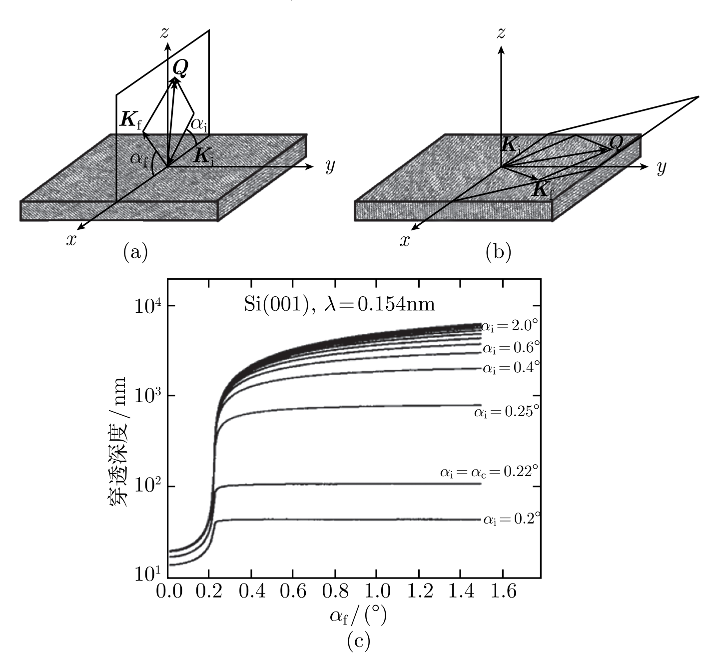


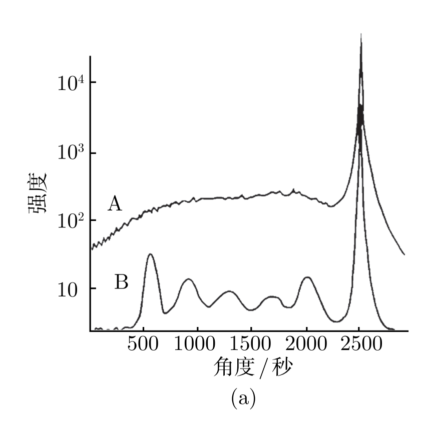
图 15.7　常规的共面衍射 (a); 掠入射非共面衍射 (b); X 射线掠入射 Si(001) 中的穿透深度 (c). 图中 $\alpha_{\rm i}$ 和 $\alpha_{\rm f}$ 是入射角和出射角, $\alpha_{\rm c}$ 是全外反射临界角, $\theta_{\rm i}$ 和 $\theta_{\rm f}$ 是入射波矢和出射波矢的投影和 x 轴的夹角

为了达到掠入射条件, 首先要解决入射和衍射光的准直性和有限的束面积, 例如, 入射线的准直性必须达到 0.01°, 束面积不超过样品范围.

随着新型周期性和非周期性薄膜厚度的不断降低, 掠入射衍射方法得到了日益广泛的应用. 在掠入射条件下容易发生 X 射线的 "全外反射". 这里的 "外反射" 指在外界 (空气) 的 X 射线被空气、晶体界面反射出界面. 而水中的光可以被水、空气界面反射到水 (内部) 中, 所以后者被称为全内反射. 波长为 0.154nm 的 X 射线在 Si, Au 等单晶中的全外反射临界角 α_c 分别是 0.222° 和 0.505°. 小于全外反射临界角时, 发生全外反射. 材料的电子密度愈大, 全外反射临界角愈大.

15.1.4 外延薄膜的一些高分辨 X 射线衍射实验结果[3]

图 15.8(a) 是 GeSi/Si 的衍射曲线, GeSi 共五层, 其中 Ge 的原子百分比分别为 10%, 20%, 30%, 40%和 50%, 它们的点阵常数比 Si 衬底愈来愈大 (因为 Ge 的点阵常数为 0.5647nm, 比 Si 的点阵常数 0.5417nm 大), 由图可见, 双晶衍射摇摆曲线 A 由于角分辨不够, 在 Si 衬底的尖峰低角一侧只能观察到外延膜的一个很宽的峰. 而三晶衍射的 $\theta-2\theta$ 曲线则可以清楚地显示出五层 GeSi 膜的不同点阵常数. 由此可见, 高分辨 X 射线衍射实验的重要性.



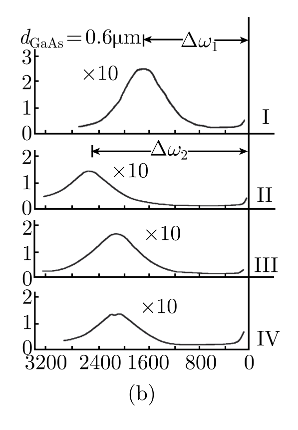


图 15.8 GeSi/Si 的双晶衍射 (A) 和三晶衍射 (B) 曲线 (a); GaAs/Si(001) 不同方位角的衍射曲线 (b), Si(001) 主峰在 0 处

图 15.8(b) 是 0.6μm 厚 GaAs 膜/Si(001) 衬底的衍射曲线, Si 衬底不是严格的 (001), 而是沿 $[1\bar{1}0]$ 偏离 (001)4° 的邻晶面, 去掉表面氧化层后, 先在 300°C 生长 GaAs 缓冲层 (10nm), 经 630°C 短时退火后在 580°C 外延生长 GaAs. 图中 15.8(b) 中 I 和 II 图所测量的入射面 (入射线和表面法线决定的平面) 均为 (110), 但方位角差 180°, 此时 Si 衬底偏离方向在入射面内. III 和 IV 的入射面为 $(1\bar{1}0)$, 两者的方位角也差 180°. 此时 Si 衬底偏离方向和入射面垂直. I、II 中局部放大 10 倍的 GaAs

峰偏离 Si 主峰的角度 $\Delta\omega_1$ 和 $\Delta\omega_2$ 不同, 而 III、IV 中局部放大 10 倍的 GaAs 峰均位于 I、II 两个 GaAs 峰的中间. 这说明 GaAs 的 (001) 相对 Si 衬底 (001) 有 $(\Delta\omega_2 - \Delta\omega_1)/2$, 即约 0.2° 的偏离.

高分辨 X 射线衍射可以用来测定晶格常数很大的超晶格. 图 15.9 是 GaSb 单晶 (001) 衬底上 InAs/GaSb 超晶格的高分辨 X 射线衍射图, 转靶 X 射线的波长是 0.15405nm, 单色器为 Ge(220). 超晶格的设计周期是相当大的 15.79nm(InAs、GaSb 的设计厚度分别是7.87nm和7.92nm). 超晶格的周期数为 140, 可以产生强的超晶格衍射. InAs、GaSb 的晶格失配只有 0.6%(InAs、GaSb 的晶格常数分别是 0.6058nm 和 0.6096nm, 相邻晶面散射 X 射线的相位变化相近. 超晶格周期内 InAs、GaSb 的厚度都是 13 个晶格常数, In、As 的原子序数是 49、33, Ga、Sb 的原子序数是 31、51, 两者之和都是 82. 所以 InAs、GaSb 一个晶胞内各有相同的 328 个电子, 引起的 X 射线的散射振幅也很相近), 这是相当完美的超晶格.

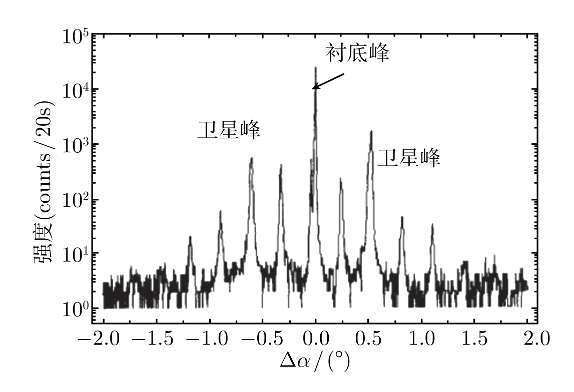


图 15.9　大周期 InAs/GaSb 超晶格的高分辨 X 射线衍射图

GaSb 单晶衬底 (002) 晶面间距 0.3048nm, 约为超晶格周期的 1/26, GaSb 单晶衬底 (002) 衍射峰的布拉格角约为 15°, 在衍射图上表示为零度. 常规衍射条件下入射波可以穿透 GaSb 晶体几个微米, 使数以万计的衬底晶面的衍射振幅一起增强, 所以衬底峰很强. 超晶格引起的卫星峰共约 10 个, 其中的一个和衬底峰靠得很近的零级峰是平均的 InAs/GaSb 超晶格引起的, 需要高分辨率才能测好. 这是上述结构特点引起的. 卫星峰强度的总趋势是离衬底峰越远越弱. 卫星峰相互间的平均距离仅约为 0.287°, 根据 X 射线衍射运动学理论, 可以由此计算得出超晶格周期的实验值是 15.9nm, 和设计值 15.79nm 很接近.

15.1.5　掠入射衍射的一些实验结果

下面的两个实验结果说明掠入射衍射有广泛的用途. 第一个实验结果是几层厚度不同的外延晶体 (包含有单量子阱) 厚度的测定, 这里用的是掠入射小角镜面

反射方法. 第二个实验结果是系统地改变掠入射角的条件下测定量子点周围的随深度而变的不均匀的晶体微结构.

第一个实验见图 15.10[4], 其中 (a) 是 InP(001) 衬底上分子束外延的 AlInAs 单量子阱的示意图, 量子阱只有 20nm 厚, 上面覆盖一层更薄的 2nm GaAs. 实验使用旋转铜靶的 X 射线, 单色器为 Ge(111). 由于样品薄, 只能在强 InP(440) 峰边缘勉强看到 AlInAs 单量子阱峰 (强度比衬底峰低三个量级), 见图 15.10(b), GaAs 峰根本看不见. 为了提高 AlInAs 的衍射强度, 已采用了很不对称的布拉格衍射条件, 即 X 射线以约 2.9° 的倾角掠入射. 根据 InP 和 AlInAs 的标准晶格常数和图 15.10(b) 上两者的实验数据, 可以得出四方畸变的 AlInAs 和 InP 衬底的晶格错配度约为 -4.45×10^{-3}, AlInAs 的厚度约为 22.5nm.

考虑到掠入射条件下, 镜面反射强度对电子密度 (把单量子阱、衬底和覆盖层等看成电子密度不同的块体) 高度灵敏, 利用这一特点进行分析, 可以分清若干层电子密度不同的、纳米量级厚度的外延薄膜或非晶薄膜. 图 15.10(c) 是利用 0.3°~2.0°(0.3° 刚超过全外反射临界角) 的掠入射 Cu Kα_1 线 (前有 Ge 单色器, 后有 Ge 单晶分析器) 得到的 InP 衬底上 AlInAs 单量子阱的镜面反射强度曲线, 横轴给出的是掠入射角. 图 15.10(c) 中的点是测得的实验数据, 连续曲线是理论计算的曲线, 两者符合得较好. 曲线的小的振荡主要来自厚 21.0nm 的 AlInAs 层, 更大范围 (2° 左右) 的曲线起伏来自 2.0nm 的 GaAs 覆盖层.

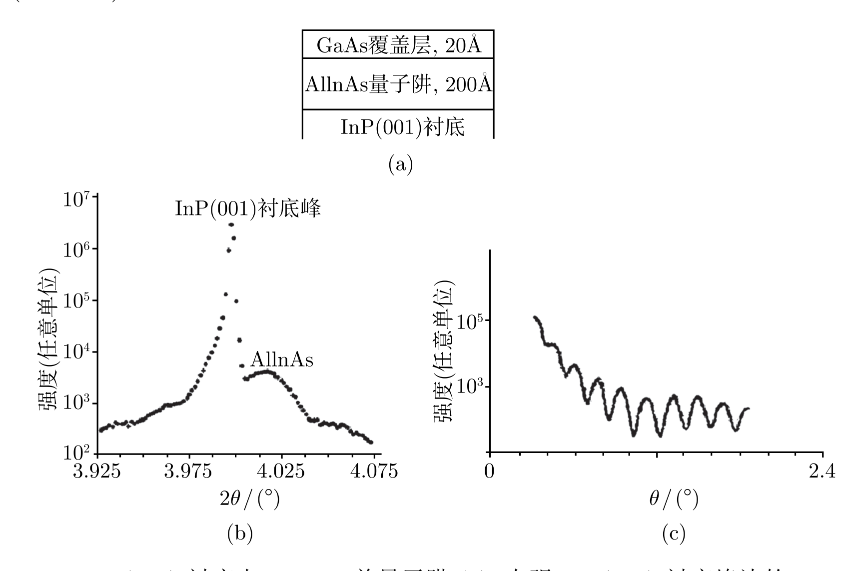


图 15.10 InP(001) 衬底上 AlInAs 单量子阱 (a); 在强 InP(440) 衬底峰边的 AlInAs 单量子阱弱峰 (b); InP(001) 衬底上 AlInAs 单量子阱的掠入射镜面反射曲线 (c)

第二个实验是蒋最敏、姜晓明等完成的[5], 他们通过系统地改变 X 射线的

掠入射角研究了硅单晶 (001) 上自组织生长的 Ge 量子点的微结构. 量子点的生长温度是 700°C, 沉积的 Ge 的量是 1.2nm 厚, Ge 岛直径约 160nm, Ge 岛面密度约 $8\times10^8/\text{cm}^2$, Ge 岛高度约 24nm. X 射线源来自北京同步辐射装置, 波长是 0.1541nm.

在硅单晶 (004) 峰 (强峰位在 69.02°, 未显示) 附近作常规的 $\theta-2\theta$ 扫描, 得到图 15.11(a) 中的弱峰, 峰位在 66.76°. 从两个峰得到：后者对应的 (004) 晶面间距比前者增大了3.1%. 考虑到纯 Ge 晶格常数应为硅的晶格常数的 1.042 倍 (Ge 和 Si 的晶格常数分别是 0.5657nm 和 0.5431nm), 说明 Ge 岛生长过程中已经熔入了部分硅原子, 使 Ge 岛单晶 (004) 晶格常数有所减小.

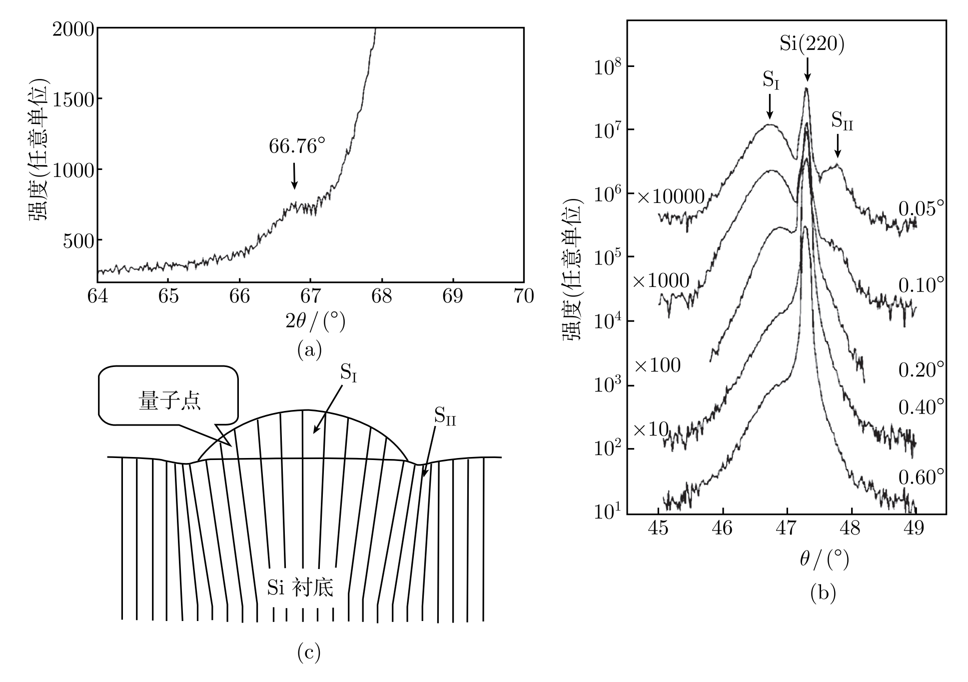


图 15.11　掠入射 X 射线衍射分析 Ge 量子点的微结构：硅单晶 (004) 峰 (图中未显示) 附近的 Ge 量子点的弱峰 (a); 系列掠入射条件下硅单晶 (220) 峰小角侧的 S_I 峰和大角侧的 S_{II} 峰 (b); 由系列 S_I 和 S_{II} 峰得出的 Ge 岛附近畸变 (220) 晶面的分布 (c)

掠入射角条件是用激光束进行调整的, 采用的角度为 0.05°∼0.6°. 掠入射衍射曲线围绕硅单晶 (220) 峰, 采用很不对称的 $\theta-2\theta$ 扫描. 图 15.11(b) 中的主峰强度随掠入射角从 0.6° 降到 0.05°(全外反射临界角 0.22°) 减小几个量级. 主峰小角侧有一个明显的 S_I 峰 (这是他们用掠入射衍射发现的), 此峰随掠入射角增大而减弱, 和它对应的 (220) 面间距比主峰对应的小. 主峰大角侧还有一个 S_{II} 峰, 它在掠入射角小于 0.1° 才出现, 和它对应的 (220) 面间距比主峰对应的小. 根据入射角小于

0.05°、0.1°、0.2° 时穿透深度只有 6nm、7nm、15nm, 可以得出：S_I 峰来自高度约 24nm 的 Ge 量子点, S_{II} 峰来自 Ge 岛周围的硅单晶几纳米的表层, 这些表层受到晶格大的 Ge 岛挤压使 (220) 晶面间距略有减小. 图 15.11 (c) 是根据 S_I 峰和 S_{II} 峰得出的上述 Ge 岛附近 (220) 晶面的分布的夸张示意图, 引起 S_I 峰的 Ge 岛体积远大于引起 S_{II} 峰的硅体积. 根据掠入射角 0.05° 的整个曲线得出：S_I 峰和 S_{II} 峰对应的 (220) 晶面间距分别比硅单晶 (220) 晶面间距增大 1.2%和减小 0.8%. 综合 Ge 岛 z 方向 (004) 晶面间距比硅大 3.1%, 并在垂直 xy 面的 (220) 晶面间距只比硅大 1.2%, 说明 Ge 岛处于四方畸变状态 (x 和 y 方向受压、z 方向受张), 消除应力状态后 GeSi 岛的立方晶格常数应处于 1.031a 和 1.012a(这里的 a 是硅的晶格常数 0.5431nm) 之间, 比 Ge 的晶格常数 0.5657nm(1.042a) 小. 再根据 GeSi 合金组分和立方晶格常数的线性关系的实验规律 (费伽德定律) 得出：GeSi 岛熔入了较多的硅. 以上高分辨和掠入射 X 射线实验得出：Ge 量子点为 GeSi 合金量子点, 有较多的硅熔入, 还存在部分应变.

以上实验结果说明, 掠入射 X 射线镜面反射可以用来分析几层晶态薄膜的异质结构, 镜面反射方法不仅对晶态敏感, 它对非晶态和液体也敏感, 可以用来测定 1~10nm 量级薄膜的厚度 (包括氧化物和污染层等). 掠入射 X 射线衍射可以用来测定 1nm 量级的晶体薄膜和表面层的晶格常数和晶格应变 (包括量子点及其周围的微结构).

(以上内容的进一步学习可以参考：麦振洪, 等. 薄膜结构 X 射线表征. 第 2, 4, 11 章. 科学出版社应用物理学丛书, 2007[6])

15.1.6 X 射线吸收谱精细结构 (XAFS)

入射到样品内的 X 射线的吸收曲线在 K、L_1、L_2、L_3 等能级的电子开始被激发处会出现突变, 形成吸收边, 更精确的测量表明：在吸收边高能量一侧吸收系数有明显起伏等精细变化, 这就是 X 射线吸收谱精细结构. 吸收谱精细结构来源于吸收 X 射线原子附近有近邻原子. 量子力学告诉我们, 原子对 X 射线的吸收和吸收后的终态有关. 这个终态由出射波和近邻原子的背散射波组成, 如果出射波和背散射波相干增强, 吸收系数就大, 如果出射波和背散射波相干减弱, 吸收系数就小, 从而引起吸收谱精细结构. 显然出射波和背散射波的相干和入射 X 射线的波长以及近邻原子和吸收原子之间的距离有关. 将吸收谱进行傅里叶变换等处理之后, 可以得到吸收 X 射线的某元素的近邻原子的径向分布. 显然, 由 X 射线吸收谱精细结构得出近邻原子的径向分布对晶体、非晶态材料和液体都是适用的.

在 Si(001) 上经 400°C 分子束外延 1 层 Ge 原子后, 再外延 22 层 Si 原子 (3.0nm 厚), 夹在中间的这一层 Ge 原子全部分别和上、下的 Si 原子成 Ge−Si 键, 而不形成 Ge−Ge 键. 为了比较, 对非晶 $Ge_{0.05}Si_{0.95}$: H 进行 XAFS 测定. 在非晶样品中

Ge 原子只有 5%, Ge—Ge 成键的概率可以忽略, 测得的也全是 Ge—Si 键. 实验得出: Si/Ge/Si 中 Ge—Si 键长 0.2378nm[7], 比非晶材料中的 Ge—Si 键长 0.2404nm 约小 1.3%, Si/Ge/Si 中 Ge—Si 键长比硅单晶 Si—Si 键长 (0.2350nm) 大 0.0028nm.

15.2 电子显微术[8, 9]

电子显微镜由电子枪、聚光镜、物镜、中间镜、投影镜等组成 (图 15.12), 聚光镜将电子枪发出的电子会聚到试样上, 经过试样后在下表面形成物波 (透射电子波), 物波经过物镜在它的焦平面上形成衍射图样, 中间镜、投影镜将此衍射图样组合成物的放大像. 这就是说电子显微镜的成像原理也符合光学的阿贝成像原理. 电子显微镜的一大优点是可以同时提供试样的放大像和对应的衍射图样, 当中间镜、投影镜将试样下表面的电子波聚焦到荧光屏或底片上, 得到的是放大像 [图 15.12(a)], 当中间镜、投影镜将后焦面的衍射图样聚焦到荧光屏或底片上, 得到的是对应的衍射图样 [图 15.12(b)]. 如物镜后焦面上放置小光栏只允许透射束通过, 得到的是衍射衬度明场像, 如小光栏只允许一支衍射束通过, 得到的是衍射衬度暗场像. 在中间

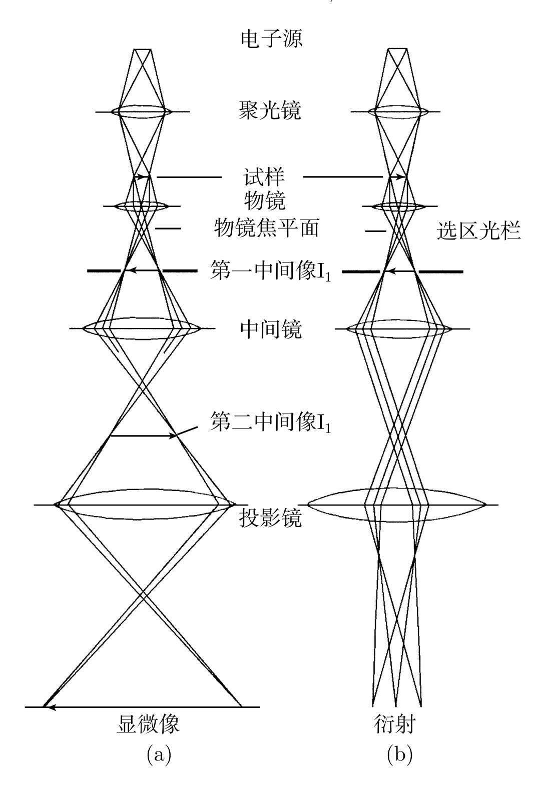


图 15.12 电子显微像 (a) 和电子衍射图样 (b) 的形成

镜下方中间像形成处放置选区光栏, 可用来选取一部分物成像, 放置选区光栏后得到的衍射图样被称为选区衍射, 利用选区衍射可以方便地分析小到 1μm 范围内试样对应部分的晶体结构. 如物镜后焦面上放置大光栏允许透射束和若干支衍射束通过, 得到的是很薄 (几纳米厚) 样品的高分辨像, 一般 100kV 或 200kV 的电子显微镜的晶格条纹像的分辨率已优于 0.2nm, 足以分辨一般金属的晶面.

电子显微像的衬度还可以来自不同元素的原子对电子的散射, 重元素原子中库仑势场强, 对电子的散射强, 明场像中透射到达底片的电子少, 底片上显示深衬度. 轻元素地区则反之, 在底片上显示浅衬度. 暗场像中情形相反, 轻元素地区在底片上显示深衬度, 重元素地区反之. 这种衬度常被称为质量衬度. 这种质量衬度常被用来观察由重元素和轻元素交替组成的多层膜的横截面样品. 由于电子穿透试样的能力差, 电镜样品厚度限于 100nm 量级, 多层膜横截面试样需要特殊制备. 首先将生长在硅片上的多层膜样品解理成 1mm 左右宽的细条, 将细条转 90° 用环氧树脂将两细条上多层膜面对面粘接起来, 待环氧树脂固化后研磨到几十微米厚, 用磨坑器将样品中心有多层膜的部分磨出一个浅坑, 再将样品放在溅射减薄仪用氩离子轰击若干小时, 一旦中心出现小孔后将样品取出, 送入电子显微镜观察. 制样的成功率决定于熟练的实验技术.

从 1932 年 Ruska 等研制的电子显微镜的分辨率超过光学显微镜算起, 经过 20 世纪 50 年代的发展, 到 80 年代, 电子显微镜的性能已经达到了原子级分辨率. 1986 年 (距离发明电子显微镜 50 多年)Ruska 和两位扫描隧道显微镜发明人一起获得了诺贝尔物理学奖. 在此之前的 1982 年, Klug 由于用电子显微镜观察到病毒、染色体等生物大分子的微观结构而获得了诺贝尔化学奖.

目前电子显微镜的性能已经达到空间点分辨率优于 0.2nm, 电子显微镜中专门的微衍射和微分析方法的空间分辨率优于 2nm. 利用这些性能, 电子显微学得到了广泛的发展. 场发射电子枪扫描透射电镜中电子束直径会聚到 1nm 以下仍有相当的束流, 也已获得原子级分辨率. 许多和实际问题密切相关的界面结构、界面扩散和界面反应现象, 可以利用横截面薄试样制备技术进行观察.

15.2.1　电子衍射

从晶体库仑势场不同地点散射出来的电子波相干后形成电子衍射. 原子和入射电子间还可以发生非弹性散射, 如入射电子使内层电子电离, 或入射电子发生轫致辐射, 前者发生后的弛豫过程产生标识 X 射线光子或俄歇电子, 后者发生时发出连续谱 X 射线光子. 原子对入射电子的散射概率远远大于原子对入射 X 射线光子的散射概率, 这就使得入射电子对试样的透射率远远小于入射 X 射线对试样的透射率. 电子显微镜只能观察厚度近于或小于 0.1μm 的薄晶体, 高分辨电子显微像只能从厚度为几纳米的很薄的晶体获得, 此时在厄瓦耳作图法中半强度轮廓

是有一定长度的倒易杆 [图 15.13(a)]. 由于电子显微镜中使用的电子的能量一般为 100~200keV, 相应的电子波长为 0.0037~0.0025nm, 因此它的厄瓦耳球半径很大, 例如, 比波长为 0.154nm(铜的标识 X 射线) 的厄瓦耳球半径大几十倍. 在图 15.13(a) 中画出了厄瓦耳球面的一部分, 图中 C 为厄瓦耳球心, CO 为入射波矢 $\boldsymbol{k}_0$, O 为倒点阵原点, G 是倒阵点. 这样许多倒易杆都可以和厄瓦耳球相交, 从 C 到这些交点的连接线就是衍射波矢 $\boldsymbol{k}$, 使薄晶体同时产生许多支电子衍射束.

图 15.13(b) 是 Au 单晶的电子衍射图, 它由周期排列的斑点组成. 对未知单晶样品, 测定图 15.13(b), 即图 15.13(d) 中的衍射斑点 A、B、C 离透射斑点的距离 R(因透射斑点很大, 为提高测量精度, 一般测 AA'、BB'、CC' 的距离), 根据同样实验条件下标准试样的已知晶面间距 d 和 R 的关系给出和各斑点对应的晶面间距值 d. 如果图上的三个不共线的斑点 A、B、C 的晶面间距值 d 和某晶体的 PDF 卡 (多晶粉末衍射卡) 上的 d 值一致, 并且利用某晶体的已知晶体结构将它们指标化, 给出各斑点的密勒指数 hkl 后, 如 C 和 A, B 的密勒指数符合以下矢量关系 $\boldsymbol{OC} = \boldsymbol{OA} + \boldsymbol{OB}$, 即

$$[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2]$$

就可以由电子衍射图把晶体结构确定下来.

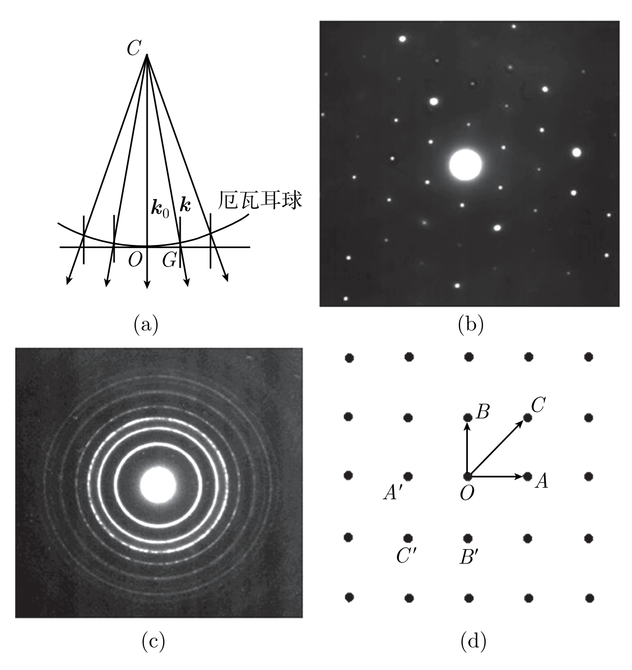


图 15.13 电子衍射的厄瓦耳图 (a); Au 单晶的电子衍射图 (b); Au 多晶的电子衍射图 (c); Au 单晶电子衍射图的指标化 (d)

图 15.13(c) 是 Au 多晶衍射图, 它由一系列同心圆环组成. 如从未知多晶衍射图各个圆环的半径 R 得到的晶面间距值 d 和某晶体的 PDF 卡上的 d 值一致, 也可以由多晶电子衍射图把晶体结构确定下来. 可以从厄瓦耳作图法对多晶衍射图进行解释, 多晶的各种取向使各个不同长度的倒阵点 G 在倒空间中形成一系列同心球, 这些同心球和厄瓦耳球相交成一系列圆, 由厄瓦耳球心到这些圆的连线在底片上形成一系列同心衍射圆环. 虽然电子衍射各个圆环的强度分布和 X 射线衍射峰的强度分布有所不同, X 射线衍射的 PDF 卡给出的强度仍可作为参考.

15.2.2 电子显微衍射衬度像

薄膜的电子显微衍射衬度像可以分为两类：①平面观察 (plan view) 像, 即透射电子垂直薄膜表面入射时得到的像; ②透射电子平行表面或界面的横截面 (cross-section) 像, 即透射电子平行表面或界面入射时得到的像. 后者是研究金属、半导体和陶瓷界面结构中发展起来的实验方法. 横截面制样技术通过解理、黏结、研磨、离子薄化等一系列操作, 获得包括多层界面结构的截面试样, 放入高分辨电镜或分析电镜中进行观察, 用来研究例如集成电路中硅片上的厚度仅 10~100nm 的外延层、氧化层、金属层或金属硅化物层的结构.

平面观察像和截面像常常只利用透射束或一个衍射束成像, 即利用衍射衬度成像 (所以被称为衍射衬度像). 利用透射束成像时形成所谓的明场像, 利用一个衍射束成像时形成所谓的暗场像, 两种像有时是互补的, 即明场像亮的部分暗场像暗, 或反过来. 衍射衬度成像的机理是试样中不同部位对于电子的衍射强度不同, 如晶体某部位的电子衍射很强, 则经过此处的透射束强度减弱很多, 在明场像中此晶粒就显示为暗衬度. 相反地, 在暗场像中此处就显示为亮衬度. 晶粒中的亚晶粒 (嵌镶块) 的取向差虽然只有 1° 左右, 但对电子衍射强度的影响仍较大, 在明场像中和暗场像中也可以显示明显的衬度.

由于原子对入射电子的散射很强, 对衍射衬度像的计算一般要用电子衍射的动力学理论, 即需要考虑入射波的振幅的衰减和衍射波的衍射. 量子力学计算得出: 在双束近似 (除原点外只有一个倒阵点位于厄瓦耳球面上, 此时透射束和一支衍射束强, 其他衍射束很弱) 下, 薄膜晶体的衍射衬度像将出现等厚条纹像和等倾条纹像. 前者出现在晶体取向不变而厚度渐变的场合 [图 15.14(a)]. 由图可见, 入射波 $\boldsymbol{k}'$ 振幅在刚到达薄膜表面时最大并随进入深度 (z) 而振荡, 衍射波 $\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{g}$ 的振幅也随进入深度而振荡, 但它和入射波的振幅互补, 以保持入射和衍射的电子总数 (电子波的总强度) 不变. 入射波和衍射波的振幅的振荡周期被称为消光距离 ξ, 因此, 由图 15.14(b) 可见, 劈状试样的明场像和暗场像中均会出现明暗相间的条纹, 明场像中亮条纹出现在厚度等于 $n\xi$(n：整数) 处 (图中的垂直向下的实箭头), 暗条纹出现在厚度等于 $(n+1/2)\xi$ 处 (图中的垂直向下的虚箭头). 由衍射束 (图中偏离垂线的

箭头) 形成的暗场像中明暗条纹出现的部位相反.

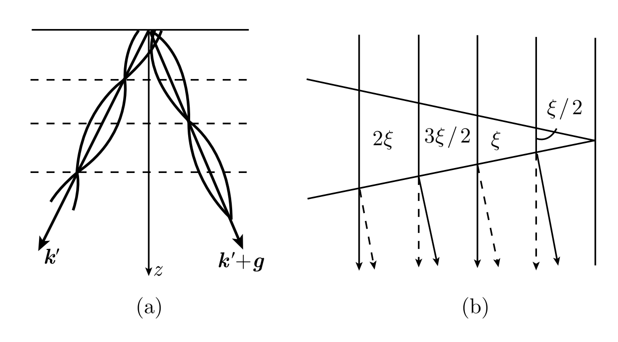


图 15.14 入射波和衍射波随深度 z 的变化 (a); 等厚条纹的形成 (b)

图 15.15 是等倾条纹像形成的示意图. 图中弯曲晶体的 A、C 部位均满足布拉格公式, 导致衍射束强, B 部位不满足布拉格公式衍射束可以忽略, 这样, 在明场像中 A、C 部位显示为暗条纹, 而 A、C 之间衬度明亮, 在暗场像中 A、C 部位显示为亮条纹, 而 A、C 之间衬度暗黑.

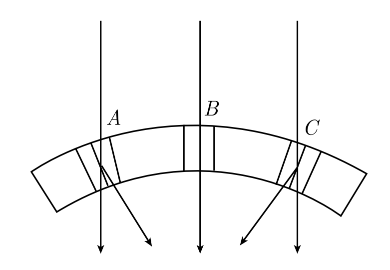


图 15.15 等倾条纹的形成

晶体中的位错也可以显示明显的衬度, 如图 15.16(a) 所示, 左侧的刃型位错 (位于左侧虚线) 附近晶面发生偏转, 位错左侧反时针偏转, 位错右侧顺时针偏转, 当远离位错的晶面和电子束的夹角大于布拉格角时, 位错右侧晶面偏转后和电子束的夹角将接近布拉格角, 因此经过位错右侧晶面的透射束强度减弱 (见下方的图), 而经过其他地方晶面的透射束强度基本上不减弱, 从而在明场像的位错右侧形成一条暗的衬度线. 类似地, 右侧位错引起的暗衬度线位于图中另一虚线的左侧. 螺型位错具有类似的衬度形成机制. 图 15.16(b) 是 Si(111) 薄晶体中的螺型位错 (A、B、C 等), 位错像是在透射束和一支强的 $\boldsymbol{g}$ 衍射束的双束近似下获得的. 图 15.16 上注明了强衍射束是 $0\bar{2}2$ 束.

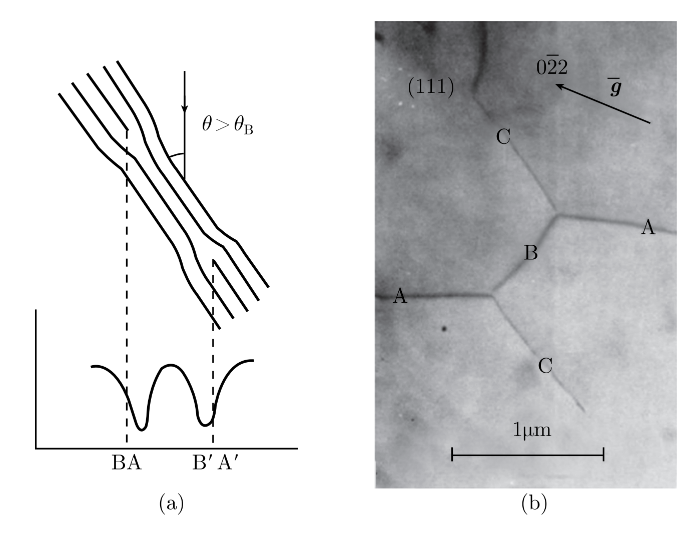


图 15.16　薄晶体中的位错像

图 15.17(a) 表示, 层错可以显示明显的衬度, 层错上下原子柱发生位移, 使电子波在不同地点的不同深度 (如图所示层错面一般和薄膜斜交) 发生突然的相位移动, 从而形成如图 15.17(b) 所示的和斜交面边界大体上平行的明暗相间的条纹. 从图还可以看到从薄样品左侧向右的五条等厚条纹, 左侧条纹远远比右侧条纹窄, 原因主要是样品边沿附近的厚度变化更快.

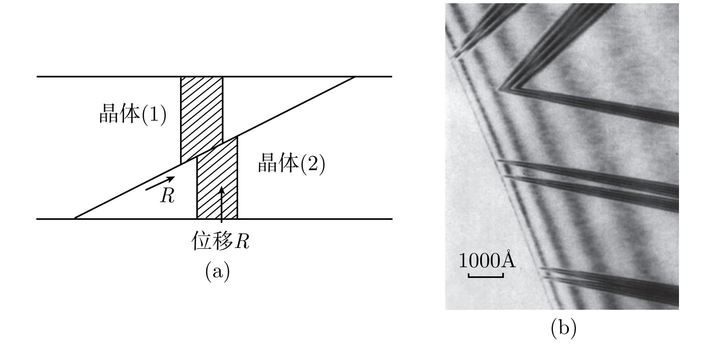


图 15.17　薄晶体中的层错 (a) 和它的电子显微像 (b)

透射电子显微镜可以用来研究极薄试样的表面结构[10], 如果薄膜的厚度只有几纳米 (约 10 层原子), 由于基体和表面的原子都会使电子发生衍射, 此时表面原子的衍射将相当显著, 以至产生基体不能产生的禁止衍射 (即基体的晶胞的结构振幅和衍射强度为零的衍射). 例如, 当入射电子垂直透射 Au(111) 膜时, 如薄膜正好有 $3n$ 层 (n 为整数) 原子, 则只产生面心立方结构的衍射. 当薄膜有 $3n \pm 1$ 层原子

时, 将出现多余的一或二层六角密排的 (111) 原子面, 并产生面心立方结构完整晶胞不能产生的禁止衍射.

利用这些禁止衍射, 可以研究极薄膜的形成过程. 例如真空蒸发 (111)Au 岛的电子衍射图样中, 除了围绕透射斑点的六个 220 型强衍射斑点, 还有弱的附加衍射斑点, 如 $3n \pm 1$ 层原子引起的六个 $\langle 422\rangle/3$ 衍射斑点. 用物镜光栏套住弱衍射斑点长时间曝光可以观察到 Au 或 Ag 薄膜生长初期形成的单原子层台面, 先生长的台面大, 后生长的台面小并叠在大的台面之上. 利用透射束和六个 $\langle 422\rangle/3$ 禁止衍射可以得到表面一或二层原子的高分辨晶格像.

如果表面发生再构, 表面原子结构的周期性和体内同样取向原子面的周期性不再相同. 如 Au(110) 表面上 $\langle 110\rangle$ 原子列可以形成(2×1)结构. 当电子束垂直表面入射时, 除了基体衍射外, 将出现再构表面引起的卫星衍射斑点, 它们分布在基体衍射的周围, 如(2×1)卫星斑点处在同方向两个基体斑点的中间. 另一种(23×1)卫星斑点和基体斑点之间的距离是同方向两个基体斑点距离的 1/23.

透射电子显微镜可以研究表面扩散 (此过程本身不能看到) 引起的金属小岛的 Ostwald 熟化过程, 即小颗粒上原子离去并扩散到大颗粒上去引起大岛长大、小岛消失的过程. 固定视场的尺寸, 对颗粒的数目和大小进行统计, 得到颗粒分布直方图随加热温度和时间的变化, 就可以得到这些颗粒长大的定量数据. 再如, 由于表面能的作用, 半导体单晶衬底或非晶态膜上的金属膜会在远低于共晶温度下缩聚成球冠状小岛, 这些现象也可以用透射电子显微镜研究.

15.2.3 高分辨电子显微像[11]

高分辨像的形成来自不同位置处入射电子受到的晶体势场的差别. 显然, 通过样品中原子核的联结线上的势场低, 通过原子之间的一条线上的势场高. 电子通过很薄晶体的不同势场后, 相位将发生变化, 而振幅的变化可以忽略, 此时晶体相当于光学中的二维相位光栅. 这种相位变化的物理图像是：由于能量守恒, 进入低势场的电子波矢大, 进入高势场的电子波矢小, 不同地点的电子波以不同波矢向前传播一段距离后, 相位就有了差异. 如试样厚度为 $t, V(x,y,z)$ 是晶体势场, 平行的入射波振幅为 1, 方向为 z 轴, 经过简单计算即可得到 t 处波函数的相位是由晶体势场 V 决定的 xy 平面内的周期函数, 经过物镜球差和欠聚焦的作用, 这一相位变化可以记录下来得到高分辨像. 定量描述这种高分辨像的理论是相位衬度传递函数理论. 进行高分辨像研究时需要根据此理论在不同欠聚焦条件、不同样品厚度下计算得到一系列模拟高分辨像. 在进行定量研究时需要尽可能准确知道试样的厚度, 并在不同欠焦量下拍摄系列照片, 并和模拟计算像互相对照.

电子垂直表面入射时情况比较简单, xy 面内都是晶体势场范围. 电子平行表面入射时, xy 平面内一部分是晶体势场, 一部分是真空势场, 计算时需要在垂直表面

方向人为地给出大晶胞基矢, 使它包括一部分晶体和一部分真空.

高分辨像可以研究晶体表面. 如透射电子平行表面沿 [110] 方向入射时得到的 Au 颗粒 (尺寸约 20nm, 边缘部分厚约几纳米){110}表面原子列的高分辨像显示, 表面原子列之间的距离是基体的两倍, 它直观地显示了(2×1)再构表面的原子结构, 说明这种再构表面的模型是缺损原子列 (每两列缺一列) 模型, 而不是别的模型 (如皱折模型等).

高分辨电镜研究还发现, Au 颗粒表面不仅有垂直表面的表面弛豫 (表面原子面层间距离和体内原子层间距离不同), 还有平行表面的滑移引起的表面位错以及高度达几个面间距的表面的峰谷结构 (小面化结构).

横截面高分辨像的主要贡献是它可以给出原子级分辨率的界面结构信息. 图 15.18 是 Si(001) 衬底上外延 GaAs 的横截面高分辨像, 观测的方向是 ⟨110⟩, 由于 Si 的晶格常数比 GaAs 显著地低, 界面附近出现微孪晶、层错和位错等, 以松弛外延薄膜中的应变.

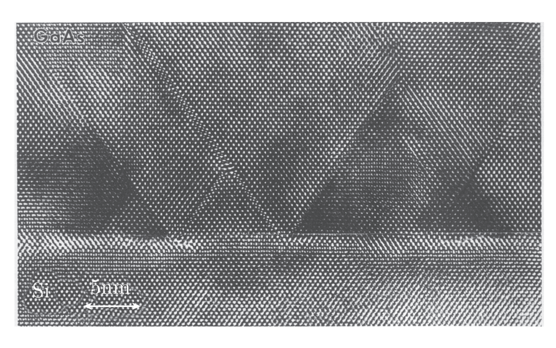


图 15.18 Si(001) 衬底上外延 GaAs 的横截面高分辨像

横截面高分辨像还可以用来研究 Si 和外延金属硅化物之间的界面结构. 如 Si/Pd_2Si 界面结构高分辨像显示：在 Si 中可以看到宽约 1.7nm 的扩展位错. 属于六角晶系的 Pd_2Si 和 Si 有外延取向关系, 局部地区水平方向的 (0001) 晶面和 Si(111) 平行. 界面上有台阶, 到处起伏不平, 最大起伏可以达到 15nm.

15.2.4 扫描电子显微术[8]

扫描电子显微镜由电子枪、聚光镜、物镜等组成 [图 15.19(a)], 聚光镜、物镜将电子枪发出的电子会聚到试样上, 经过试样内的多次弹性散射和非弹性散射后, 在样品表面外形成多种信号, 这些信号经探测器探测后送到显像管. 如图所示, 物镜内有两组偏转线圈使样品上的电子束扫描, 同时显像管内的电子束作同步扫描, 于是试样的二次电子和背散射电子信号在显像管荧光屏上显示样品的放大像. 图像的分辨率主要由会聚到试样的电子束的直径决定. 目前的场发射电子枪扫描电镜中

电子束直径会聚到 1nm.

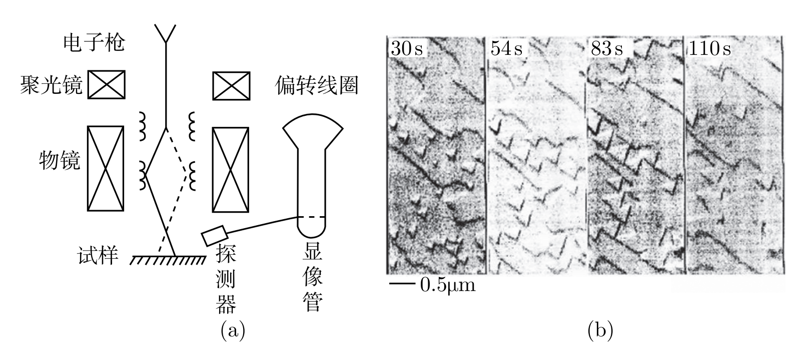


图 15.19　扫描电子显微镜的结构示意图 (a); GaAs 单层生长的 SEM 图像 (b)

和透射电子显微镜只能探测薄样品不同, 扫描电镜一般用于探测厚样品. 图 15.20 是 10 个能量为 10keV 的入射电子在厚样品 Al 中多次散射, 的运动轨迹, 实线是入射电子的轨迹, 其中的方向改变主要是弹性散射的贡献, 轨迹上能量的衰减主要是非弹性散射, 特别是单电子激发的贡献. 图中的虚线轨迹是能量较高的二次电子的运动轨迹. 从图可见, 两个入射电子已成为背散射电子逸出表面, 一个在表面附近产生的二次电子也已逸出表面. 入射电子和背散射电子都可以产生二次电子, 但入射电子产生的二次电子集中在表面入射点附近, 而背散射电子产生的二次电子分散在接近 1μm 的范围内. 因此二次电子像的分辨率远远超过背散射电子像的分辨率. 背散射电子的能量一般为千电子伏量级, 二次电子的能量一般为 10eV

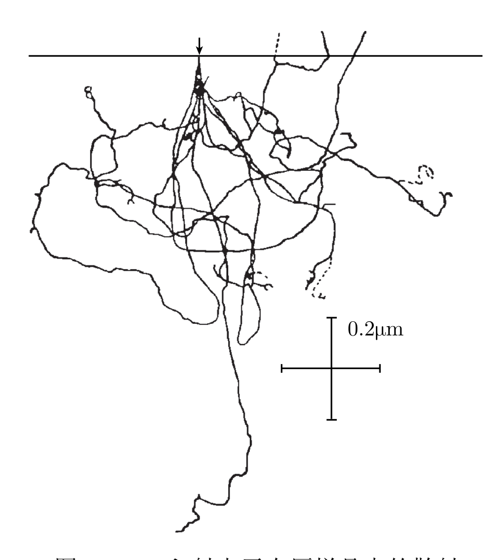


图 15.20　入射电子在厚样品中的散射

量级, 在探测器前加 100V 量级正偏压, 就可以收集不同角度出射的二次电子, 使信号/噪声比显著提高. 信号/噪声比的提高也有利于提高分辨率. 探测器前的 100V 量级正偏压对收集不同角度出射的能量为千电子伏量级的背散射电子无能为力, 为了收集更多的背散射电子, 可以在样品上方使用面积较大的环状探测器.

扫描电子显微镜的突出优点是可以方便地观察粗糙样品的表面微观形貌, 如金属材料的断口等. SEM 中电子束和粗糙表面的夹角愈小, 产生的二次电子和背散射电子愈多, 图像的衬度愈亮. 图 15.19(b) 是场发射扫描电子显微镜中得到的 850K 温度下 GaAs (111) 面上单层生长的一系列二次电子像, 图中左上角标示了原位观察的时间是 30s 到 110s, 图中大体上平行的直线是单层台阶, 三角形是在台面上新形成的岛.

一般 SEM 中入射电子的能量为 20～30keV, 此时图像的分辨率最高. 但是, 这种情形下绝缘样品上会发生荷电现象, 严重干扰正常的图像观察. 这是由于这种能量入射电子的数目大于逸出样品的二次电子和背散射电子的总和, 在样品上引起了电荷的积累. 为了消除荷电现象, 绝缘样品在观察之前需要在表面上蒸镀薄的导电 C 膜或金膜. 一些新型 SEM 可以把入射电子能量降到 1keV 以下, 此时入射电子的散射范围靠近表面, 使逸出样品的二次电子数显著增多, 以至可以消除荷电现象、直接观察绝缘样品.

20～30keV 能量的入射电子有一定的概率使内层电子电离 (光电子过程), 各内层电子电离的概率 (电离截面) 可以用图 15.21 表示. 由图可见, 原子内所有内层电子的总电离截面 σ_S 等于各内层电子电离截面之和, 愈是内层的电子 (如 K 电子) 电离截面愈小 (如 σ_K).

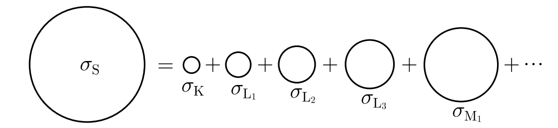


图 15.21　原子的总电离截面 σ_S 等于各内层电子电离截面之和

内层电子电离后产生内层电子空穴, 随后的弛豫过程产生标识 X 射线光子或俄歇电子. 标识 X 射线光子的产率随原子序数和壳层的不同而不同, 由图 15.22 可见, 原子序数愈大, 标识 X 射线光子的产率愈大, 愈是内层的电子空穴愈容易产生标识 X 射线光子 (入射电子能量超过 K 电子电离能时, K 系产率比 L 系大, L 系产率比 M 系大). 俄歇电子的产率则相反 (X 射线光子的产率和俄歇电子的产率之和近似为 1), 原子序数愈小, 空穴愈在外壳层, 产率愈大. 不同原子有不同的标识 X 射线光子, 由于能量较大的标识 X 射线光子信号强、易于探测, 一般利用这些标识 X 射线光子进行光滑样品微区组分的定量分析, 并进一步给出元素的面分布图.

入射电子引起的内层电子空穴的分布和相应的标识 X 射线光子的分布达到微米量级, 由此得到的元素的面分布图的分辨率也限于微米量级.

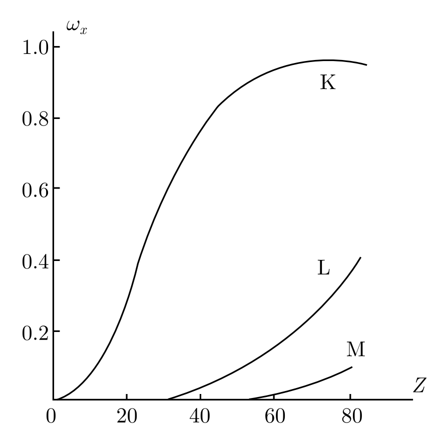


图 15.22 K、L、M 系 X 射线产率随原子序数的变化

X 射线光子的探测器可以是波谱仪或能谱仪. 波谱仪利用晶面间距适当的弯曲晶体会聚特定波长的 X 射线进行探测, 随着弯曲晶体的适当运动探测不同波长的 X 射线. 能谱仪的核心部件是一个 p-i-n 型 Si 器件 (锂漂移硅器件), 入射 X 射线光子在 i 本征区将能量全部消耗于产生电子–空穴对 (产生一对电子–空穴对耗能 3.7eV), p 和 n 区之间的电场收集这些电子和空穴成为不同高度的脉冲信号, 因此能谱仪可以同时探测不同能量的 X 射线光子. 但是, 能谱仪的分辨率 (一般在能量为 5894eV 的 Mn Kα X 射线峰位上为 140eV) 比波谱仪差 1~2 个量级. 能谱仪所用的铍窗口对软 X 射线的吸收使它只能探测钠以上各元素的标识 X 射线. 先进的超薄窗口对软 X 射线的吸收显著减小, 使它可以探测铍以上各元素的标识 X 射线.

在透射电子显微镜中也可以装备 X 射线能谱仪对薄样品进行微区组分的定量分析, 由于薄样品中透射电子引起的内层电子空穴的分布范围比厚样品可以小两个量级, 微区组分的分辨率可以达到 10nm 量级. 在透射电子显微镜中还可以装备透射电子能量损失谱仪进行微区组分, 特别是轻元素的定量分析. 图 15.23 是透射电子的能量损失谱, ΔE=0 的峰是弹性散射峰 (零损失峰), 0 到 $\varDelta$ 间还出现激发等离子激元引起的低损失峰, E_K 是某元素的 K 电子的电离能, $\Delta E = E_\mathrm{K}$ 以上由于电子在样品中激发该元素 K 电子引起电离损失峰 (有更多的电子损失了超过 E_K 的能量). 在 E_K 到 $E_\mathrm{K} + \varDelta$ 之间积分出电离损失峰的面积 (斜线部分), 并和 0 到 $\varDelta$ 之间的低损失峰积分出的面积相比较得出比值, 就可以得到某元素的微区组分信息 (比值愈大, 某元素愈多).

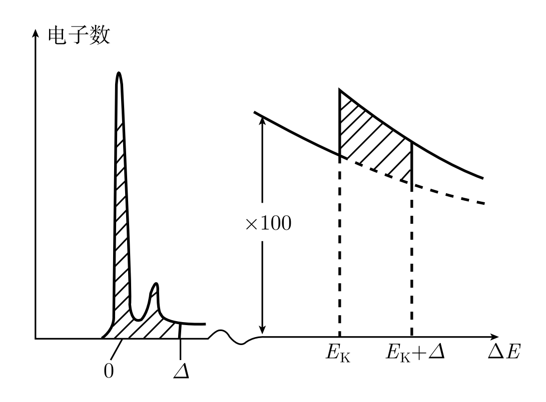


图 15.23　透射电子的能量损失谱

15.2.5　电子全息术[10]

全息术是 Gabor 在 1984 年提出的, 当时的想法是利用光学显微镜补偿电子透镜的球差以提高电子显微镜的分辨本领. 50 年代中期, 利用电子双棱镜获得了衬度良好的电子干涉图, 在实验技术上使电子全息术前进了一步. 不久有人利用这种方法测定了晶体内部平均势, 取得了一些成果. 但是, 由于普通电子枪的相干性差, 亮度小, 电子干涉图的分辨率限于 10nm 以上, 从而使电子全息术的发展迟缓. 1960 年激光出现以后, 光学全息术得到了迅速的发展, 这和激光束具有良好的相干性是分不开的. 1968 年 Crewe 等研制成功场发射枪扫描电镜. 由钨针尖组成的场发射电子枪通过高电场下的隧道电流发出相干性好、亮度高的电子束, 为电子全息术的发展提供了条件. 1978 年以来 Tonomura 等和 Lichte 等利用改进了的电子全息术取得了不少重要的成果, 例如, 证实了量子电动力学中的 Aharanov-Bohm 效应 (A-B 效应), 获得了分辨率达 0.2nm 的电子全息像, 观察到了磁性颗粒中微观磁场的分布等, 引起了人们的广泛重视. 1986 年 9 月在日本京都举行的第十一届国际电子显微学会议上共有两个非生物学方面的全会报告, 其中之一是晶体表面的高分辨像和衍射研究, 另外一个就是电子全息术.

电子全息术使用的相干性良好的电子束经过准直后一半通过样品, 一半不经过样品. 显然, 通过样品的电子束携带有电子和物体相互作用的信息, 这种信息包含在电子束的波振幅和相位变化之中. 不通过样品的电子束仍保持为参考平面波. 经过物镜后, 两束波通过放置在中间镜前面的电子双棱镜 (由加上负电压的镀上金膜的石英丝和两侧接地的金属板组成) 发生折射, 物波和参考波在像面相干成像, 并经中间镜放大后记录成全息图. 这张全息图记录了物波相位和振幅的变化. 相位变化主要显示在物波和参考波形成的干涉条纹的距离和弯曲之中 (物波相位变化平缓处形成大体平行的条纹, 变化急剧处条纹发生弯曲), 物波的振幅变化则引起条纹

上的衬度变化.

用相干激光束以略有不同的角度照射电子全息图后可以实现像的光学再现, 在光学再现过程中可以使相位变化放大为二倍或做其他信息处理 (校正像差等). 目前的电子全息术实际上都包括电子全息图的获得和激光束光学再现两个部分.

用电子全息术可以观察表面台阶, 其原理如下：电子束进入晶体后受到晶体内平均电势的加速作用, 波矢略有增大, 波长略有缩小, 因此物波波前相对参考波波前有所推迟. 波前的推迟相当于相位移动. 这种相移和试样厚度成正比. 对于 100keV 电子 (波长 0.0037nm) 来说, 晶体内势为 20V 时, 电子波长缩短万分之一, 晶体厚度为 37nm 时, 使物波波前推迟一个波长, 即相移为 2π. 为了观察表面的单层台阶, 必须用相位放大技术分辨出台阶两侧的约 2π/100 的相移. 经相位放大 24 倍的硫化钼的表面台阶像中可明显看到单层、双层和三层表面台阶引起的干涉条纹的位移. 台阶的高度分别是 0.62nm($c/2$, c 是晶格周期) 的一倍、两倍和三倍. 利用同样的方法可以测定微颗粒在电子束投射方向上的厚度分布. 显然这种厚度测量方法对非晶态同样适用.

用电子全息术还可以获得高分辨像. 当电子束沿晶体密排方向 (定为 z 方向) 通过时, 受到晶体周期势 $V(x,y,z)$ 的作用后相位发生变化. 当 x,y 方向分辨率足够高时, 就可以观察并记录下晶体周期势引起的周期地起伏的波前. 目前电子全息高分辨像已经可以和普通高分辨像相媲美. Gabor 在 40 年前提出的设想已经实现.

15.3 表面分析方法[12]

表面分析方法多种多样, 这里主要介绍表面结构分析方法, 如反射高能电子衍射 (RHEED)、低能电子衍射 (LEED)、反射电子显微术 (REM)、低能电子显微术 (LEEM)、氦原子散射 (HAS), 能谱分析方法, 如俄歇电子能谱 (AES)、光电子能谱 (PES), 以及场离子显微镜、二次离子质谱 (SIMS) 等方法.

随着光电子能谱的广泛应用, 特别是近年来角分辨光电子谱的长足发展和应用, 光电子能谱技术在表面分析及新材料的电子结构研究中发展出了一系列的实验技术和方法, 我们将其单独列为一节予以介绍. 扫描探针显微术也可以归属于表面分析方法, 它可以同时表征材料表面结构和能谱信息, 我们在光电子谱之后也单独列一节进行介绍.

15.3.1 反射高能电子衍射 (RHEED)[13]

RHEED 和下面要介绍的低能电子衍射 (LEED) 是两种重要的表面结构分析方法. RHEED 用 10~20keV 电子以很小的角度掠入射到试样光滑表面上, 使弹性散射回来的电子虽然经过了较长的距离, 但深度仍限于表面若干层原子. 它的最大

优点是可以方便地装入分子束外延装置, 用来原位观察外延生长过程和生长模式. 如分子束外延装置中单晶衬底水平朝下放置, 接受由下向上蒸发的原子, RHEED 装置则横向放置, 它的电子枪发出的电子横向 ($\boldsymbol{k}'$ 方向) 掠入射到单晶衬底上, 并以很小的角度将衍射图样反射到荧光屏上. 图 15.24(a) 是此类装置的简图.

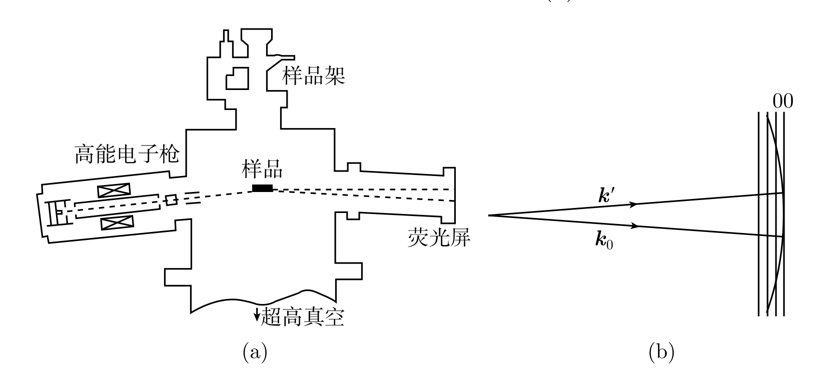


图 15.24　反射高能电子衍射的装置 (a) 和厄瓦耳作图 (b)

如图 15.24(b) 所示, RHEED 可以用厄瓦耳作图法表示. 如前所述, 厄瓦耳球半径为 $1/\lambda$(λ 是入射电子波长), 几十千电子伏能量的电子波长约为 0.01nm, 比低能电子衍射 (LEED) 时的电子波长约小几十倍, 因此厄瓦耳球半径约大几十倍. 由于弹性反射电子的范围只有光滑表面下几层原子, 引起 RHEED 的体积是极薄的表面层, 于是在倒空间中各阵点伸展为一系列周期排列的很长的倒易杆 (在表面是密排面时倒易杆连成很长的连续杆), 每一个长的有一定横向尺寸的倒易杆可以和厄瓦耳球面相交, 形成衍射条纹 (球心到球面、倒易杆的交线都是衍射方向). 如果样品表面粗糙、由许多三维小岛组成, 小岛作为 RHEED 衍射体积在倒易空间的半强度轮廓是小球, 每一小球和厄瓦耳球相交, 形成孤立的尺寸较大的衍射斑点. 光滑表面层横向尺寸大, 倒易杆窄, 衍射条纹窄. 粗糙表面的小岛尺寸小, 半强度轮廓尺寸大, 衍射斑点较宽. 因此用 RHEED 原位观察薄膜外延生长时, 如发现较窄的衍射条纹分裂成为若干较宽的衍射斑点, 就说明薄膜生长由二维逐层生长转化为三维小岛生长.

可以利用 RHEED 的 (00) 衍射条纹 (或称反射条纹) 的强度变化原位观察逐层生长的过程. 经过退火处理的衬底表面很完整, 反射强度最大. 二维生长至 1/2 单原子层 (ML) 时, 表面上覆盖了大大小小的二维晶核, 反射强度降至最低点, 继续生长到 1ML 时, 反射强度达到极大, 即二维生长时反射强度发生振荡.

邻晶面会引起 RHEED 条纹的分裂, 可以用厄瓦耳作图法对此作出说明. 由于引起 RHEED 的表面层的倒易杆和几何表面垂直 (即和邻晶面垂直), 所以它们和密排点阵面的法线形成一个小的角度, 这样, 从不同高度倒阵点伸展出来的倒易杆

不能如图 15.24(b) 那样联结成连续的杆, 而是由下到上形成许多段有一定长度的倾斜杆 (图 15.25, 杆上下的离散点是次极大). 当高能电子束垂直台阶掠入射到邻晶面时, 厄瓦耳球一般会和两个相邻的倾斜倒易杆相交, 形成一分为二的衍射条纹.

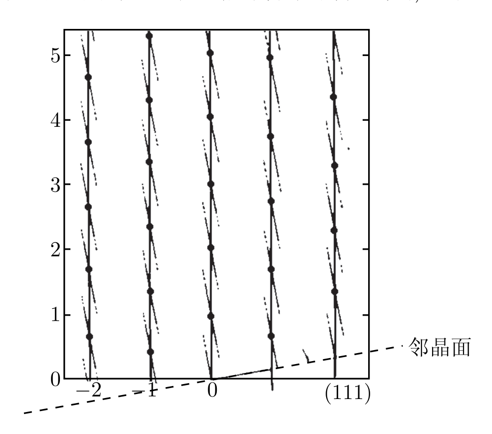


图 15.25 邻晶面引起的 RHEED 倾斜倒易杆

可以利用 RHEED 测定外延薄膜中不产生错配位错的临界厚度. 设 xy 面是薄膜表面, 入射电子束接近沿 x 轴掠射进来, 在 RHEED 的 (00) 衍射条纹两侧出现 (01)、(02)、$(0\bar{1})$、$(0\bar{2})$ 等衍射条纹, (01) 和 $(0\bar{1})$ 条纹的间距和表面层原子列 y 方向的周期成反比. 利用衬底表面 y 方向周期作为标准, 可以由外延薄膜 (01)、$(0\bar{1})$ 条纹间距确定二维生长薄膜在 y 方向上的周期. 例如, GaAs 衬底上 $In_xGa_{1-x}As$ 二维生长膜的厚度较薄时, 不同的 InGaAs 都和 GaAs 衬底保持完全共格关系, y 方向的 InGaAs 晶格常数等于 GaAs 的值 0.564nm(z 方向 InGaAs 晶格常数比 GaAs 的大). 膜厚超过临界厚度后出现错配位错, y 方向晶格常数逐渐接近大块 InGaAs 的值 (In 含量 x 从23%增至100%, 大块 InGaAs 的晶格常数值从 0.57nm 增大至 0.60nm).

从上述测量可以得到不同含 In 量 $In_xGa_{1-x}As$ 膜的如下临界厚度: 1.5ML(x=0.78)、2.3ML(x=0.66) 和 12ML(x=0.23). 这里的 ML 定义为 Ga、In 层和 As 层原子各一层.

15.3.2 低能电子衍射(LEED)[12]

10∼100eV 的低能电子垂直入射到试样光滑表面上, 弹性散射回来的低能电子相干后形成 LEED 图样. 由于 10∼100eV 的低能电子的非弹性散射自由程只有 1nm 量级, 弹性散射回来的低能电子也限于表面若干层原子.

LEED 装置一般由电子枪和球状探测器组成, 电子枪发出的电子向下入射到单晶上, 并以很大的角度背反射到球状探测器. 探测器由三个 (或四个) 栅网和一个荧

光屏组成 (图 15.26), 它们都以单晶的电子入射点为球心, 栅网 G_1 和单晶试样接地电势相等, G_2 是阻挡栅, 它被加上和入射电子加速电势相等的负电势, 它可以阻止从试样出来的已经损失部分能量的非弹性散射电子进入探测器, 从而使背底降低、信号增强, G_3 是接地的抑制栅, 它可以消除荧光屏前的空间电荷, 荧光屏上加上较高的加速电势, 使经过栅网的弹性散射电子以较高的能量打到荧光屏上, 得到更大的亮度. 在一定条件下测得的亮度和衍射斑点的电流 I 成正比.

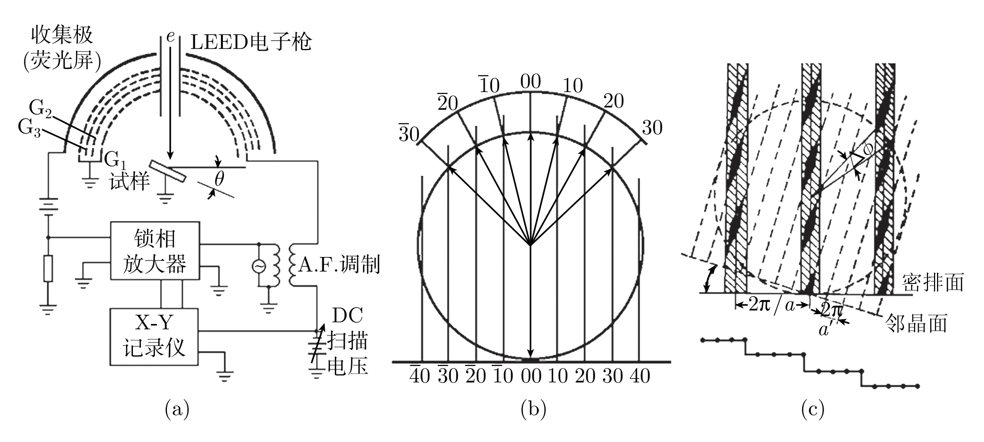


图 15.26　LEED 装置 (a); 密排晶面 LEED(b); 邻晶面的 LEED(c)

LEED 也可以用厄瓦耳作图法表示. 由于 LEED 只限于表面的几层原子, 在表面为密排面时, 倒空间中各阵点也伸展为一系列周期排列的很长的倒易杆, LEED 的厄瓦耳球半径很小, 厄瓦耳球只能和少数倒易杆相交 [图 15.26(b)], 由图可见, 只要球状探测器的半径和厄瓦耳球半径相近, 从探测器上方远处观察或照相时得到的 LEED 图样和二维倒点阵一致.

邻晶面的 LEED 图样上的斑点会发生分裂, 这也可以用厄瓦耳作图法说明. 如前所述, 极薄试样 (引起 LEED 的表面层) 的倒易杆和邻晶面垂直, 而和密排晶面的法线形成一个小的角度, 这样, 不同高度倒阵点伸展出来的倒易杆不能联结成连续的很长杆, 而是由下到上形成许多段有一定长度的倾斜杆 [图 15.26(c)], 由图可见, 处在厄瓦耳球附近的两个倒阵点伸展出来的倒易杆会和厄瓦耳球相交在靠近的两点上, 也就是使密排面的一个衍射斑点分裂成两个斑点 (图中用 $\Delta\phi$ 表示其角度差, a' 是邻晶面横向大周期). 邻晶面和密排面的夹角愈大, 倒易杆的倾斜愈显著, 衍射斑点的分裂愈明显. 这也说明, 图 15.26(b) 中倒阵点伸展为一系列连续的倒易杆的条件是: 表面是密排面, 这些连续的很长倒易杆是若干倒阵点伸展出来的倒易杆联结而成的.

LEED 经常被用于重构表面和吸附表面的研究. 这两种表面的二维基矢一般扩大为理想表面二维基矢的整数倍, 相应地, 它们的倒点阵二维基矢一般缩小为理想

倒点阵二维基矢的整数倍, 因此倒易杆之间的距离也缩小整数倍. 倒易杆和厄瓦耳球的交点更密, 得到的 LEED 图样的周期也缩小整数倍 (斑点分布更密). 一般理想表面 LEED 图样的斑点以密勒指数 hk(整数) 进行指标化, 如 (00)、(11) 等, 重构表面和吸附表面的 LEED 图样的斑点的标记除了整数密勒指数之外, 还会出现非整数的指数.

LEED 谱可以用来研究弛豫表面. LEED 谱是固定在某一斑点上测得的 $I-V$ 曲线, 这里的 I 是衍射斑点的电流, V 是入射电子的加速电压. 一般采用试探法测定弛豫表面的结构, 先提出一个结构模型, 根据 LEED 的动力学理论计算出一系列 $I-V$ 曲线, 就可以把理论和实验曲线一致的模型肯定下来. 对于重构表面和吸附表面也可以采用试探法测定表面的具体结构, 如设定吸附原子在理想表面的顶位、桥位还是对称位, 给定吸附原子离理想表面第一层原子的距离等, 再比较理论和实验曲线以确定适当的模型. 20 世纪 80 年代中 STM(扫描隧道显微镜) 发明以后, 以 STM 测量为主, 结合 LEED 等方法的结果, 使表面结构研究取得了长足的进步.

15.3.3 反射电子显微术 (REM) 和低能电子显微术 (LEEM)

和透射电子显微术的原理类似, 从 RHEED 和 LEED 中取出一束电子也可以形成反射电子显微像和低能电子显微像. 下面分别进行介绍.

用反射电子显微镜研究表面, 开始于 20 世纪 30 年代, 但是由于实验技术没有过关, 发展缓慢, 到 60 年代几乎陷于停顿. 70 年代, Ino 在超高真空系统中用高能反射电子衍射研究表面, 取得了和低能电子衍射相媲美的结果. 70 年代后期, Cowley 在扫描透射电镜中利用从表面反射的电子成像, 分辨率达到 1nm. Yagi 等对常规电镜加以改进, 除了使试样室达到超高真空外, 利用偏转线圈使电子束向基本上平行光轴的厚试样表面掠射, 此时电子束只能进入表面下几层原子, 因此表面结构的倒易杆伸得很长, 和厄瓦耳球相交后, 在物镜后焦面形成衍射图样, 利用物镜光栏选取其中的一支衍射束后, 可以在电镜像面上成像.

从利用 444 反射形成的 Si(111) 表面的反射电子显微像[10] 中可以看到螺型位错露头和上升或下降的台阶. 从 830°C 降温下来得到的 Si(111) 反射电子显微像显示了 (1×1) 向 (7×7) 转变的动态过程. 录像记录说明 (7×7) 结构在弯曲的台阶处成核, 在降温过程中向台面内部扩展. 文献上对 (7×7) 和 (1×1) 之间的转变是一阶相变还是二阶相变还有争论. 反射电子显微像显示, 这种转变应该是一阶相变. 在观察上述相变过程的同时, 还可以看到台阶线的某些部分在前后运动, 这是台阶不断从台面上吸收或向台面放出增原子 (或表面空位) 的结果.

近来在常规透射电镜 (JEM100B 型和 Philips 400T 型) 中, 利用反射电子显微术观察到高温下熔化后凝固的贵金属丝 Au 和 Pt 表面 (111) 上的位错露头和生长台阶等, 取得了有价值的结果, 但由于真空度不高引起污染, 观察 10 分钟后图像衬

度下降.

图15.27是低能电子显微镜的示意图[14,15], 由场发射电子枪发出的能量为 20keV 的电子束经过聚光镜 CL, 到达束分离器后转弯成垂直样品的方向并聚焦于物镜的后焦面, 在到达样品之前电子束被物镜减速为 20eV 以下的低能电子束 (束直径约为 10μm) 并和单晶样品发生 LEED, LEED 图样从单晶表面反射出来之后会聚在物镜后焦面上. 和 TEM 类似, 选用 (00) 束或附近的衍射束 (受 LEEM 目前设计的限制只能选附近的衍射束) 分别形成明场像或暗场像, 经束分离器和一系列透镜 TL、FL、IL、PL 后明场或暗场 LEEM 像出现在荧光屏上. 由于 LEEM 像的像差较大, 分辨率不高, 后来把静电物镜改进为磁物镜, 分辨率达到几纳米. 理论上可望达到 1nm.

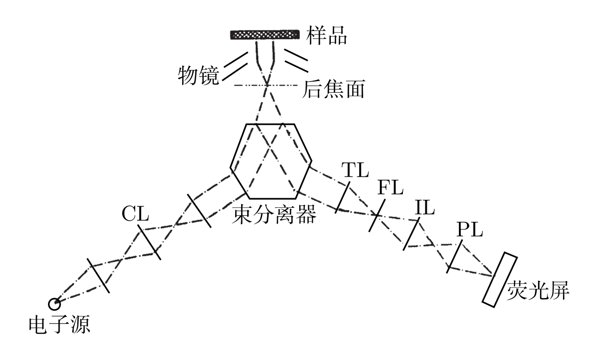


图 15.27 低能电子显微镜的示意图

由于 Si(111) 表面的 (7×7) 结构比 (1×1) 结构反射的低能电子更多, 也可以用 LEEM 原位观察 (7×7) 和 (1×1) 之间的相变过程. Cu/W(110) 表面 (15×1) 结构和 (1×1) 结构之间的相变过程也已经被观察到. 利用 LEEM 还观察了 W、Mo 单晶表面的台阶结构, W 单晶中的 W_2C 颗粒, 氧在 W(001) 覆盖过程中形成的不同吸附表面结构, Pb 在 Cu(111) 面上的表面熔化过程等.

15.3.4 氦原子散射 (HAS)[16]

原子也具有波动性, 1929 年就已观察到氦原子的衍射峰. 由于难以获得能量单一的强原子流, 氦原子散射的研究进展缓慢. 一直到 1977 年 Toemnies 等才取得突破, 他们从 80K 的 He 气源的喷嘴中喷出 He 气, 经过绝热冷却后得到温度为 10^{-3}K, 发散度为 0.1°, 束流达 10^{20}atom/sr·s 的 He 原子流, 其能量为 20meV, 能量半高宽为 0.3meV.

图 15.28 是氦原子散射 (HAS) 或氦原子衍射的示意图, 图中给出了氦原子和表面之间的势能曲线 $V(z)$, 随着离表面的距离 z 的缩小, 势能由吸引转化为排斥, 从而发生散射. 这种 He 原子束的强度比低能电子束大 10^5 倍, 但可惜的是, 探测

He 原子的飞行时间质谱仪的效率比低能电子的探测效率低 10^5 倍, 因此两者的信号强度相近. 探测 He 原子的飞行时间质谱仪比较庞大, 它虽然可以绕样品转动, 但更方便的探测方式是：固定入射和衍射方向后通过转动样品获得衍射谱.

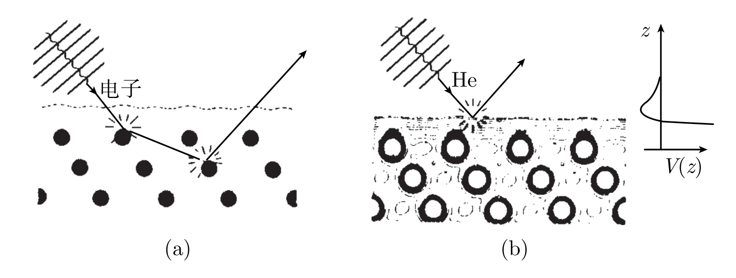


图 15.28 电子散射 (a) 和氦原子散射 (b) 的示意图

这种能量为 20meV 的 He 原子不会像电子那样穿透进若干层原子, 它们只和表面顶层原子发生作用 (图 15.28), 同时不会引起表面损伤. 对 He 原子衍射的分析只需要运动学理论, 完全不需要像低能电子那样考虑与多层表面原子之间的多重散射. 由于 He 原子只和表面一层原子发生作用, He 原子衍射的倒易杆拉得更长. 图 15.29 是邻晶面 (332) 在 HAS 情形下的倒易杆, 图中的坐标分别平行和垂直密排 (111) 面. (332) 和 (111) 面的夹角为 10°, (332) 面上台阶的距离平均为 5.3 个原子列. HAS 对表面台阶和其他缺陷是很敏感的. 利用密排面镜面反射 HAS 峰的强度变化可以灵敏地原位观察外延生长过程[17]. 这已经在 10.1 节和 11.1 节做过介绍.

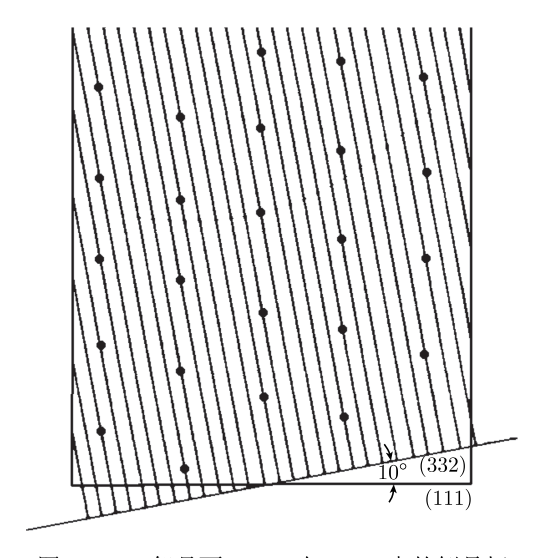


图 15.29 邻晶面 (332) 在 HAS 中的倒易杆

15.3.5　场离子显微镜(FIM)[18]

场离子显微镜是 E. W. Müller 在 1951 年发明的, 利用它可以直接观察难熔金属样品针尖上单个原子. 它由冷却到低温 (78K 以下) 的难熔金属样品针尖、超高真空室、荧光屏和质谱计等部件组成. 针尖的曲率半径为 10nm 量级, 针尖带正偏压 5~30kV 时, 尖端附近的场强达到 10^8V/cm. 此时通入真空室的压强达到 $10^{-3} \sim 10^{-5}$Torr 的氦气会在高场强的作用下极化并在针尖上经过多次弹跳消耗掉动能, 在弹跳过程结束时氦原子会吸附到针尖原子突出的位置上, 它们在图 15.30 中被表示为针尖外缘的略小的原子. 这些吸附氦原子的临近位置 (图中用三个并排的点表示) 的场强特别高, 它们使后来到达的氦原子中的电子在这些位置通过隧道效应进入针尖, 同时氦原子变为氦离子并在场强驱动下反向朝荧光屏飞去, 于是在荧光屏上形成由亮点组成的像. 这些亮点和针尖上突出的原子对应. 到达亮点的氦离子流约为 $10^4 \sim 10^5$ 个/s, 因此图像有很高的衬度. FIM 的分辨率有近似公式计算, 当针尖曲率半径为 50nm(愈小愈好)、温度为 78K(愈低愈好)、场强为 4×10^6/cm(愈大愈好) 时, 分辨率达到 0.24nm, 可以分辨原子.

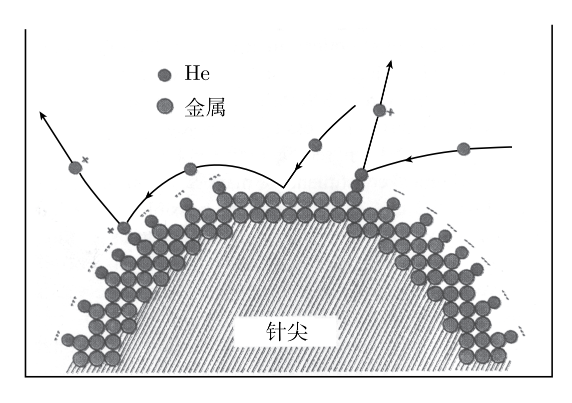


图 15.30　氦原子变为氦离子并在场强驱动下反向飞离针尖

可以用刚球密堆出不同取向的面心立方或体心立方的针尖模型, 例如, [001] 取向的面心立方的针尖的中间部位有一个 (001) 面, 它的半径随曲率半径减小而减小, 在这个小面周围的侧面还可以发现更小的具有四重旋转对称的{102}、{113}、{011}、{111}等面. 这些小面的边缘原子和 FIM 像完全对应. 类似地, 小面上的单个原子也可以成像, 不断地观测这些原子的位置和时间的关系就可以测定这种原子的表面扩散系数.

除了氦原子在针尖附近变为氦离子, 针尖表层原子的价电子也会向内部转移, 使表层原子变为正离子并在强场强作用下离开针尖飞向荧光屏, 这就是场蒸发现象. 对于较低熔点的金属来说, 场蒸发的场强低于使氦原子变为氦离子的场强, 因

此低熔点金属针尖不能形成 FIM 像, 目前 FIM 研究限于约 15 种难熔金属和它们的合金. 利用场蒸发现象可以制备尖锐的针尖, 其尖锐程度可以达到一个原子, 这种针尖既用于 FIM(如在小小的台面上留下一两个原子并观察它们的扩散运动), 也用于下面要介绍的扫描隧道显微镜.

利用场蒸发现象可以在原子探针中测定蒸发原子的质量. 在荧光屏中心开一小孔, 连上飞行时间质谱计, 就组成原子探针 (1967 年由 Müller 首先报道). 进行原子探针测量时, 对针尖再附加一个电脉冲使正对荧光屏中心的原子从针尖蒸发出来, 此脉冲同时也是原子探针的起始测量时间, 当原子飞到离子探测器时给出终止时间信号, 两个时间之差就是离子的飞行时间. 场蒸发离子的动能是相同的, 离子质量愈大, 它的速度愈小, 飞行时间愈长. 根据飞行时间的长短, 可以测定场蒸发原子的质量. 一般使针尖适当转动, 使针尖不同部位正对荧光屏中心, 这样就可以测定各个部位蒸发出来的原子的质量. 这是一种能够对单个原子进行化学分析的方法.

FIM 是最早的原子级分辨率成像方法, 基特尔的著名的固体物理教科书中引用了大幅的 FIM 照片, 国内的中学教科书的封面也出现过 FIM 像. 但是, FIM 的局限性较大, 它能研究的范围很小, 限于针尖的几十纳米的尺寸.

15.3.6 二次离子质谱(SIMS)[12]

离子和固体的相互作用随入射离子能量的不同而有很大的不同. 如上一章所述, 千电子伏量级的离子会引起固体表面层中原子的溅射, 因此它是一种物理气相沉积制备薄膜的方法. 溅射过程中出射的绝大部分是中性的原子或原子团簇, 但也有少量离子, 它们被称为二次离子. 利用从样品上溅射出来的二次离子的质谱可以对样品表面组分进行定量分析. 兆电子伏量级的氦离子会进入薄膜的一定深度, 并和其中的原子碰撞而背散射回来, 形成氦离子的背散射能谱 (15.6 节).

二次离子质谱仪由离子枪、加速部件、样品室和质谱计等组成. 离子枪提供高强度的 Ar 离子或 Ga 离子束, 由它们溅射出样品表面层的离子, 加速部件加速离子束, 使之达到千电子伏量级的能量, 从样品表面溅射出来的离子由质谱计收集形成二次离子质谱.

高分辨率的质量分析器是磁分析器, 具有一定动能的带电粒子在磁场中偏转, 一定质荷比的离子能通过狭缝进入探测器, 改变磁场强度可测定不同的质量. 要提高质量分辨率, 首先要求二次离子有单一的能量, 这可由前级静电分析器进行能量滤波来实现. 另一种质量分析器是四极质谱计, 它由四根对称安置的圆电极杆构成, 结构很紧凑, 易于安装. 两对电极分别加上同步变化的直流和高频电场, 离子在四根电极所包围的空间内沿中心轴前进的同时, 随高频电场做横向振荡, 只有一定质荷比的离子能通过狭缝进入探测器. 这种质谱计分析的质荷比和四极杆的电位成

正比. 第三种质量分析器是飞行时间质谱计, 它通过大的加速场给不同质量离子以相同的动能. 离子质量愈大, 速度愈小, 飞行时间愈长, 因此可以根据飞行时间测定离子的质量.

二次离子质谱的突出优点是很高的探测灵敏度. 这是由于二次离子质谱中对信号有干扰的背底很低的缘故, 它能探测样品表面 ppm(百万分之一) 的组分. 它还可以方便地进行组分的深度分析, 因为离子束溅射一定时间可以剥离掉一薄层样品. 二次离子质谱的缺点是：难以进行定量分析, 主要是由于难以确定从样品表面溅射出来的粒子中少量离子的百分比. 它的另一个缺点是：它是一种破坏性的探测方法.

15.3.7　俄歇电子能谱 (AES)[12,19,20]

如图 15.31 所示, 电子束激发内层空穴后, 外层的一个电子填充空穴的同时发射标识 X 射线光子, 或者外层的两个电子相互作用后一个填充空穴, 另一个出射成为俄歇电子. K 空穴被填充时发射的标识 X 射线有 K_α、K_β 等 X 射线, L 空穴被填充时发射 L_α、L_β 等 X 射线, M 空穴被填充时发射 M_α 等 X 射线. K 空穴被填充时发射较强的 KLL 系俄歇电子 (表示两个 L 电子相互作用后一个填充 K 空穴, 一个成为俄歇电子), KLL 系包括 KL_1L_1、KL_2L_2、KL_1L_2、KL_2L_3 等俄歇电子. L、M 空穴被填充时分别发射较强的 LMM、MNN 系等俄歇电子.

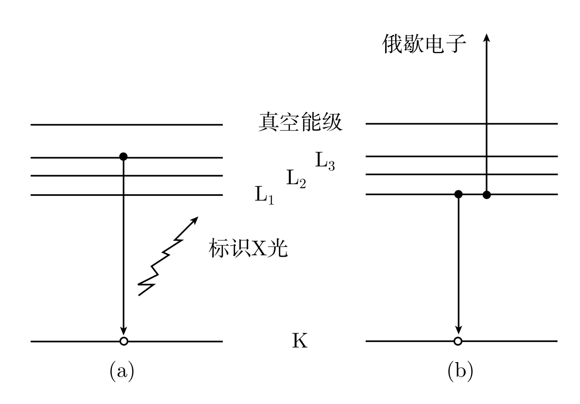


图 15.31　外层空穴产生后标识 X 射线光子和俄歇电子的发射

K_α 光子的能量等于 L 能级和 K 能级之差. KLL 俄歇电子的能量等于 L 和 K 能级之差减去另一个 L 电子脱离原子需付出的结合能, 因此, 一般 KLL 俄歇电子比 K_α 光子的能量稍低, 类似地 LMM 俄歇电子比 L_α 光子能量稍低, MNN 俄歇电子比 M_α 光子能量稍低. 图 15.32 是各元素的 K_α、L_α、M_α 光子和 KLL、LMM、MNN 俄歇电子能量 (均为强线的能量) 的比较, 图中只画出了目前仪器中常用的光子和俄歇电子的能量.

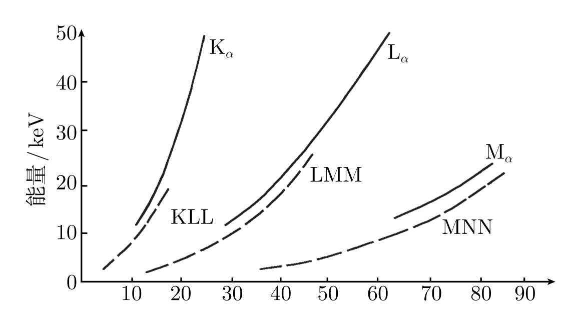


图 15.32　各元素的 K_α、L_α、M_α 光子和 KLL、LMM、MNN 俄歇电子能量的比较

俄歇电子能谱一般用电子束激发产生. 俄歇电子能量由静电型筒镜状分析器 (cylinder mirror analyzer, CMA) 测定. 它由两个同轴的金属筒组成, 外筒相对内筒为负电位, 电子从狭缝进入 CMA 后发生偏转, 能量适当者可以从另一端的狭缝出来到达探测器. 能量过大、过小者分别被狭缝阻挡. 改变 CMA 的偏压, 可以探测不同能量的俄歇电子.

表面分析用的俄歇电子能谱仪一般使用 10keV 以下能量的电子束, 探测的俄歇电子能量一般小于 2keV, 这种能量的电子的非弹性散射自由程只有几个单原子层, 因此只有从表面发出的俄歇电子才能保持其原有的特征能量, 从更深处发出的俄歇电子都将损失能量而进入谱的背底.

图 15.33 是表面有 As 和 S 元素偏析的 Fe 的俄歇电子能谱 $N(E)$, 由图可见俄歇电子峰是一种弱信号, 峰的背底很高. 图中峰的低能端背底比高能端背底高, 这是由于较深处出射的俄歇电子损失了一小部分能量进入背底的结果.

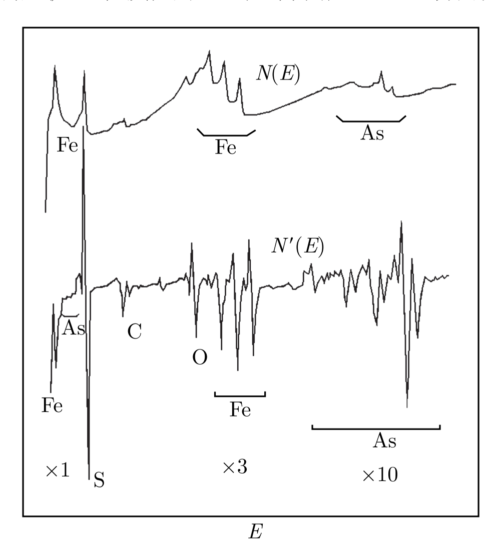


图 15.33　俄歇电子能谱的积分谱 $N(E)$ 和微分谱 $N'(E)=\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$

为了更清楚地显示俄歇电子峰, 常用图 15.33 下方的微分谱 $N'(E)=\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$, 相应地原来的 $N(E)$ 被称为积分谱. 由于积分谱上峰的低能端背底高, 使微分谱低能侧的正尖峰小于高能侧的负尖峰. 目前一般都用微分谱正尖峰到负尖峰的峰 - 峰值表示俄歇电子峰的强度. 从微分谱还可以明显看到 O 和 C 的沾污引起的峰. 实际上一般表面分析仪器都有俄歇电子能谱附件, 用来检测表面 O 和 C 沾污是否已经被离子束清除干净. 类似的实验结果说明：P 在 Fe-Ni-C 钢的晶粒间界的偏析是 Fe 脆性断裂的原因, 这是一个重要的实验, 因为其他实验方法不能探测偏析在脆性断口上的微量 P.

根据俄歇电子的特征能量, 可以定性地确定表面上存在的元素. 把未知样品的俄歇电子能谱和已知表面组分标准样品的俄歇电子能谱进行对比, 或者和一系列相应的纯元素俄歇电子能谱进行对比, 可以对样品表面组分进行定量分析.

X 射线可以激发内层空穴, 随后的弛豫过程可以发射俄歇电子. 法国学者俄歇早在 1925 年就发现了俄歇电子. 他在威耳孙云室中发现, 经硬 X 射线照射, 云室中的某一地点 (惰性气体某一原子) 会发出两种电子轨迹, 一种长的轨迹是能量高的光电子留下的, 另一种短的轨迹经分析是能量低的俄歇电子留下的.

20 世纪 70 年代以来, 出现了扫描俄歇电子显微镜. 它是在扫描电镜基础上改进后制成的, 首先是真空度提高到超高真空, 其次是装上电子能量分析器 (如筒镜分析器) 记录俄歇电子信号. 利用它可以测定表面微区的组分. 由于受到俄歇电子谱信号噪声比相当小的限制, 目前商品仪器的表面组分探测灵敏度约为 1%, 表面组分的横向分辨率约为 50nm.

15.4　光电子能谱(PES)[12, 20]

原子中的内层电子或价电子吸收能量足够大的光子后会离开原子成为光电子. 光电子的动能 E_k 可以表示为

$$E_\mathrm{k} = h\nu - E_\mathrm{b} - \phi \tag{15.6}$$

这里 $h\nu$ 是光子能量, E_b 是电子在原子中的结合能, ϕ 是样品的功函数. 用单色光照射样品后测定发射出来的所有光电子的能量就得到光电子能谱. 如图 15.34(a) 所示, 光电子能谱分为 X 射线光电子能谱 (XPS) 和紫外光电子能谱 (UPS). 前者用 X 射线管的 Al Kα 线 (1486.6eV) 或 Mg Kα 线 (1253.6eV) 获得光电子能谱, 后者用辉光放电 He 灯的 He I 线 (21.2eV) 或 He II 线 (40.8eV) 获得光电子能谱. 由于光子能量不同, X 光通常激发内壳层能级 (或芯能级) 上的电子, 而 UV 光激发的是价带电子. 二者通常具有相似的装置, 如图 15.34(b) 所示. 二者所获得的能区分布有差异, 如图 15.34(c) 所示, UPS 获得的价带电子的结合能通常小于 60eV, XPS

获得的是能量较高的芯能级电子的结合能. Al Kα 线和 Mg Kα 线经衍射晶体单色化后也可以获得高分辨率的 XPS. He I 线和 He II 线的单色性好, 如 He I 线的能量宽度是 0.005eV, 由它得出的 UPS 分辨率较高.

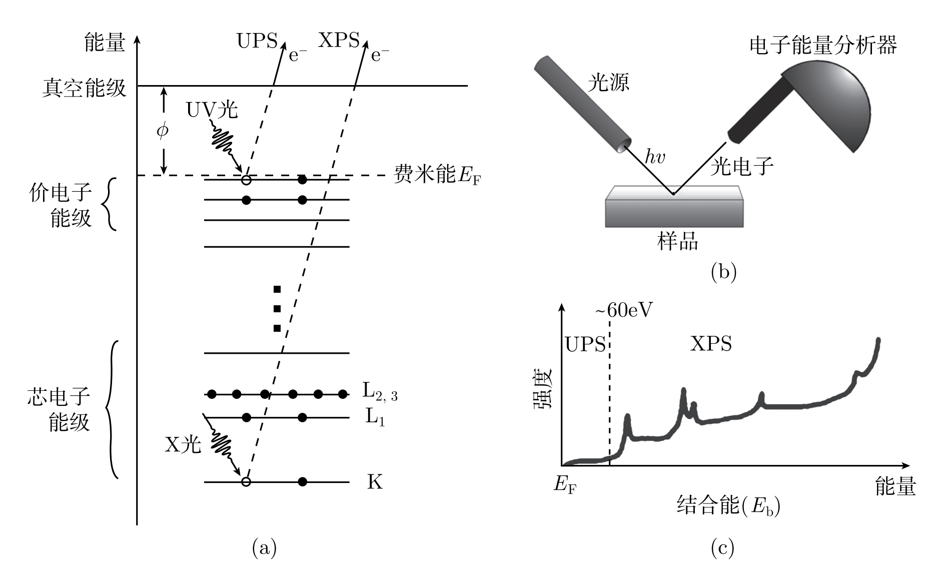


图 15.34 X 光和紫外光 (UV 光) 激发不同壳层电子的示意图 (a); 装置示意图 (b); UPS 和 XPS 能区分布 (c)

光电子能量由静电型半球状分析器 (hemispherical analyzer, HSA) 测定. HSA 的能量分辨率较高, 仪器的分辨率可以达到约 0.5eV(XPS) 或 0.1eV(UPS). HSA 由两个同心的金属半球组成, 外球相对内球为负电位, 光电子从狭缝进入 HSA 后发生偏转, 能量适当者可以从另一端的狭缝出来到达探测器, 如图 15.35(a) 所示. 能量过大、过小者分别被狭缝上部和下部阻挡. 改变 HSA 的偏压, 可以探测不同能量的光电子. 实际上常用前减速方法进行测量, 即固定 HSA 的偏压 (固定能通过 HSA 的电子的能量), 通过 HSA 前面的静电透镜对电子逐步减速来获得光电子能谱. 如图 15.35(b) 所示, 由于需要考虑样品和谱仪的功函数差, 能谱仪测量所得到的动能表示为式 (15.7) 的形式.

$$E_{\mathrm{k}} = h\nu - E_{\mathrm{b}} - \phi_{\mathrm{spec}} \tag{15.7}$$

而文献中通常直接给出的数据是结合能

$$E_{\mathrm{b}} = h\nu - E_{\mathrm{k}} - \phi_{\mathrm{spec}} \tag{15.7$'$}$$

其中, ϕ_{spec} 是能谱仪的功函数.

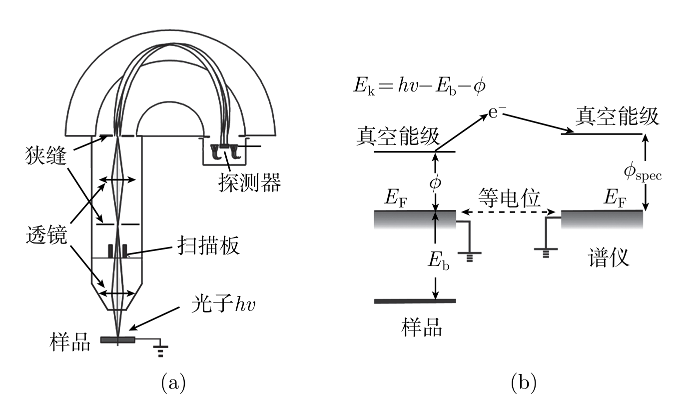


图 15.35　静电型半球状分析器结构示意图 (a); 样品能级和谱仪能级关系 (b)

光电子能谱的开拓者、高精度电子能谱仪的研制者和化学位移的发现者瑞典 Uppsala 大学教授 K. Siegbahn 获得了 1981 年诺贝尔物理学奖[21,22]. 他的父亲 M.Siegbahn(Uppsala 大学教授) 由于高精度 X 射线的研究和应用以及 M 线系 X 射线的发现获得了 1925 年诺贝尔物理学奖.

15.4.1　X 光电子能谱 (XPS)

Al 或 Mg Kα 线主要激发元素的内层电子, X 射线光电子能谱提供的是内层电子结合能的信息, 它可以用来分析样品中的元素组分, 因此它又被称为化学分析用电子能谱 (ESCA). 由 Al 或 Mg Kα 线激发的光电子能量显著小于 1486.6eV 或 1253.6eV, 这种能量的光电子的非弹性自由程只有几个单原子层, 因此只有从表面发出的光电子才能保持其原有的特征能量, 从更深处发出的光电子都将损失能量而进入谱的背底, 由此可见, X 射线光电子能谱分析的是样品的表面组分.

以图 15.36 给出的 NiCu 合金的宽扫描谱为例, 从结合能由高到低的光电子能谱峰分别标定为 Cu 2p, Ni 2p, Cu 3p 和 Ni 3p 峰. 在 XPS 中, 除 s 峰表现为单峰外, p, d, f 峰通常呈双峰结构是由于自旋轨道耦合引起的, 通常称为自旋轨道分裂. 主量子数为 n= 2, 轨道角动量为 l = 1 (p 轨道) 的能级上的电子, L-S 耦合 ($j = l \pm 1/2$) 引起的双峰可标记为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$; 而 l=2 或 3 时 (d 或 f 轨道), 双峰可分别标记为 $d_{3/2}$ 和 $d_{5/2}$ 或 $f_{5/2}$ 和 $f_{7/2}$. 芯能级中自旋轨道劈裂的能量间隔和双峰结构的面积比值对同一种元素在不同的化合物中几乎是不变的, 但可能存在化学位移. 这一性质常作为元素定性标定的依据.

图 15.36 中结合能在 600~300eV 的峰为俄歇谱峰. 这是由于光电子产生后留下内层空穴, 随后的弛豫过程可以发射 X 射线光子和俄歇电子, 因此光电子能谱中也包含俄歇电子的峰. 为了区分俄歇电子和光电子峰, 可以分别用 Al Kα 线和 Mg Kα 线获得两个光电子能谱. 两个能谱中的俄歇电子峰位不变, 因为它们和产生内

层空穴的光子能量无关, 而两个能谱中的光电子峰位会发生位移. 俄歇电子峰位牵涉到三个能级, 其中的内层能级也会由化学环境的变化而引起变化, 因此俄歇电子峰位也有化学位移.

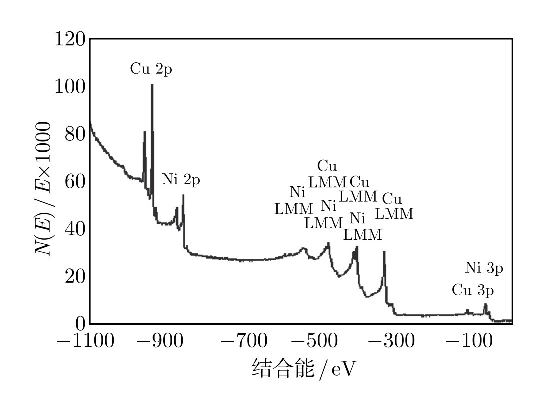


图 15.36 NiCu 合金的宽扫描 XPS 谱

在固体中某原子的内层电子的结合能还和近邻原子有关, 如果某原子的一部分价电子转移到近邻原子上, 价电子对内层电子的屏蔽作用就会减弱, 从而使内层电子的结合能变化, 此时由内层电子转化而来的光电子能量也发生变化, 这就是所谓的化学位移现象. 图 15.37 比较了铍、氧化铍、氟化铍中的 Be 1s 峰, 由图可见, 由于铍的价电子向氧和氟离子的转移 (氟比氧的电负性更强), 使 Be 的 1s 电子的结合能增大, 从而使 Be 的 1s 峰向低能方向分别位移了 3eV 和 5eV.

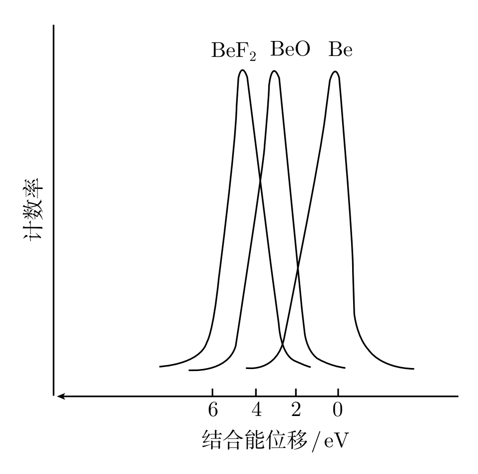


图 15.37 铍、氧化铍、氟化铍 XPS 中的 Be 的 1s 峰

根据光电子的特征能量, 可以定性地确定表面上存在的元素. 把未知样品的光电子能谱和已知表面组分标准样品的光电子能谱进行对比, 或者和一系列相应的纯

元素光电子能谱进行对比, 可以对样品表面组分进行定量分析.

一般表面分析仪器中都装有离子枪, 利用它发出的离子束溅射一定时间可以剥离掉一薄层样品, 再对新的表面进行俄歇电子能谱和光电子能谱分析, 就可以得到组分的深度分布以及各层的电子态的变化 (如金属表面氧化层剥离过程的电子能谱化学位移的变化). 目前, 多通道的位置灵敏探测器已用到光电子能谱分析中, 通过控制光源的束斑大小, 已可以进行微区的定性或定量的成分分析.

15.4.2 紫外光电子能谱 (UPS) 及反向光电子能谱 (IPES)[23,24]

在实验技术上, UPS 与 XPS 的不同之处只是利用紫外光源的激发替换了 XPS 中的 X 光激发, 其他实验装置是相似的, 可以采用相同的电子能量分析器 (图 15.35). 在获得的信息方面, UPS 提供的是固体材料表面价电子能带或表面吸附分子外层电子能量分布的信息, 反映的是费米能级以下约几十电子伏能量的价电子的结合能. 针对分子体系的研究, UPS 获得的最简单和最重要的信息是分子中电子的电离能, 从而提供分子振动 (能级) 特征, 与红外光谱相似, 具有分子 “指纹” 性质, 常用于一些化合物的结构定性分析. 紫外光电子谱图还可用于鉴定某些同分异构体, 确定取代作用和配位作用的程序和性质, 检测简单混合物中各种组分等. 针对固体材料表面, UPS 主要用于价带电子态的探测, 应用于半导体和催化材料研究. 但是, UPS 通常只能获得占据态 (费米能级以下的电子态) 信息.

为获得未占据电子态 (费米能级以上的电子态) 信息, 发展了反向光电子能谱技术 (IPES)[23,24]. IPES 是利用电子轰击样品表面, 激发样品发光并探测发光谱, 如图 15.38(a) 所示. 显然, 这一过程与图 15.34(b) 所示的 PES 过程相反. IPES 的工作原理如图 15.38(b) 所示. 电子枪发射的热电子被加速到 5~15eV 后入射到样品表面. 入射电子轰击表面后, 有一定的概率为材料表面原子俘获, 并跃迁到某个未占据态能级, 这一跃迁过程会发射紫外波段的光子($h\nu$). 利用带通光子探测器收集某一固定频率的光子 (能量窗口约 0.6eV) 就可得到激发光子的能量. 实验测量中, 通过调节电子枪加速电压实现对入射电子能量扫描, 从而测量得到发射光的频谱, 即反向光电子能谱 (IPES), 其对应于费米能级以上未占据电子态信息. 通过这一方法可测得未占据态的结合能 $E_\mathrm{b} = |eV_\mathrm{g}| + \phi_\mathrm{g} - h\nu$, 其中 $|eV_\mathrm{g}|$ 是从电子枪入射到表面的电子能量, ϕ_g 是电子枪灯丝的功函数. IPES 的能量分辨率约 0.7eV. IPES 是少数几种能够探测未占据电子态的手段, 成为材料表面能带结构研究的有力工具. 近年来, 针对二维材料体系和强关联材料体系研究, 特别是针对这些体系费米面附近的表面电子态的研究, 发展出了角分辨光电子能谱技术 (ARPES) 和反向角分辨光电子能谱技术 (IARPES). 我们在下一小节中介绍角分辨光电子能谱技术.

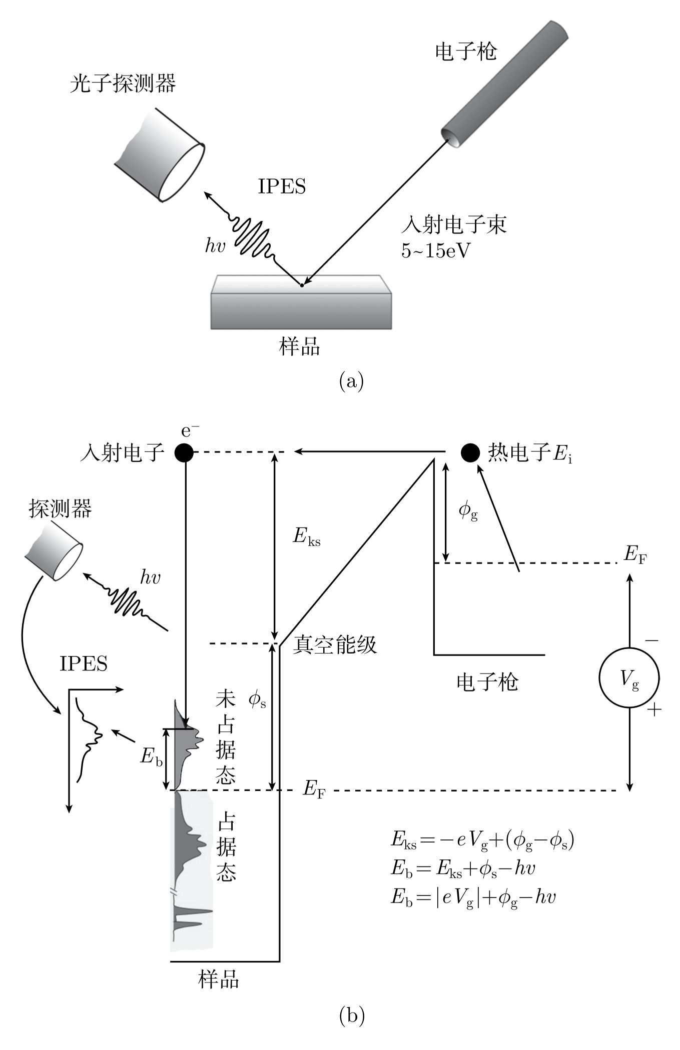


图 15.38　IPES 装置示意图 (a), IPES 工作原理图 (b), 其中 E_{ks} 是入射电子的动能, V_g 是电子枪的加速电压, ϕ_s 和 ϕ_g 分别是样品和电子枪的功函数, E_b 是样品未占据态的结合能

15.4.3　角分辨光电子能谱(ARPES)[25]

通常的 PES 仅测量光电子的能量. 实际上, 由于 PES 测量中还伴随有入射光子角度的信息, 因此从原理上, 通过角度分辨的 PES 测量除了可以获得电子能量的信息外 [(15.7) 式或 (15.7′) 式], 还可以获得电子动量的信息. 通常采用简化的 “三步” 模型来理解复杂的光电过程, 如图 15.39(a) 所示, ①入射光子将晶体内的 Bloch 电子从某一初态激发到某一较高能量的激发态 (末态); ②激发态电子转移到表面;

③表面电子克服表面势垒 (功函数) 逃逸到真空成为光电子. 如图 15.39(b) 所示, 当入射光子以特定的角度入射单晶样品表面时, 激发出的光电子带有入射光方向相对于单晶取向的关系, 即真空中光电子的波矢 $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{p}/\hbar$, 其模量为 $K=\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}/\hbar$. 波矢垂直于表面分量 K_z, 平行于表面的分量 $K_{||}=K_x+K_y$, 其方向可由极角 θ 和方位角 φ 确定. 其中各分量的公式为

$$K_x=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}\sin\theta\cos\varphi \tag{15.8}$$

$$K_y=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}\sin\theta\sin\varphi \tag{15.9}$$

$$K_z=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}\cos\theta \tag{15.10}$$

$$K_{||}=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}\sin\theta \tag{15.11}$$

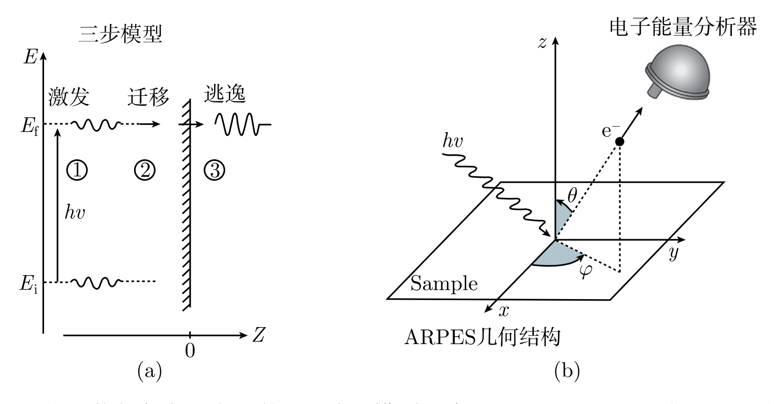


图 15.39　光子激发产生光电子的 “三步” 模型示意图 (a); ARPES 几何配置示意图 (b)

由于获得的光电子谱具有角度分辨的信息, 因此, 也称为角分辨光电子能谱 (ARPES). 这样通过将探测到的不同方向出射的光电子的角度转化为动量, 从而能获得光电子的能量和动量的色散关系.

由于利用较低能量的光子可以获得更高的能量和动量分辨率, 通常 ARPES 实验中采用紫外光 ($h\nu$ <100eV) 来激发光电子. 其额外的好处是, 在数据分析中光子的动量可以忽略. 譬如, 以 100eV 的光子为例, 其动量为 $k_{h\nu}=2\pi/\lambda$=0.05Å^{-1}, 仅占布里渊区的百分之几.

ARPES 光源通常采用辉光放电 He 灯的 He Iα 单色光, 光子能量为 21.2eV, 得到的光电子能量分辨率可达 1~2meV. 国际上, 有很多同步辐射线站上配备了 ARPES 装置, 采用同步辐射光源的优势是可以获得从可见光区到 X 光的宽波段的高亮度的连续光源. 目前, 最先进的 ARPES 设备的能量和角度分辨率分别可达几

毫电子伏和 0.2°. 根据 (15.11) 式, 动量分辨率可近似表示为

$$\Delta K_{||} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{k}}}\cos\theta\cdot\Delta\theta \tag{15.12}$$

对于大部分材料, 0.2° 的角度分辨率对应的动量涨落小于布里渊区的 1%. 因此, 利用它可以从 ARPES 获得很高分辨率的能量色散实验结果.

在 ARPES 测量中, 通过适当地选择相对于单晶表面的 θ 或 φ 角, 可以获得在 k 空间中沿高对称方向的 ARPES 谱. 图 15.40(a) 和 (b) 是 180K 真空中解理的 Sr_2RuO_4 分别沿 Γ-M 和沿 M-X 方向的 APRES 谱及对应的能量分布曲线, 测量温度为 10K. 采用多通道的能量分布曲线测量, 针对样品表面特定的对称性, 当把所有角度和能量关系确定后, 可以直接测量得到 k 空间费米面. 实际测量中, 如 Sr_2RuO_4 表面具有四次对称性, 通常仅需根据其对称性测量 1/4 象限的谱图, 然后经对称操作获得完整谱图, 如图 15.41(a) 所示, 其与理论计算得到的费米面一致, 如图 15.41(b) 所示.[26]

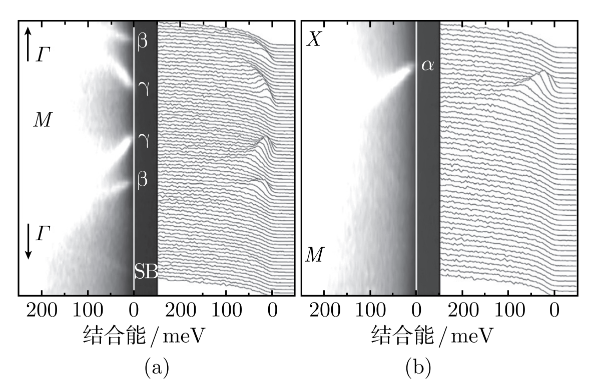


图 15.40 Sr_2RuO_4 的 ARPES 结果: 沿 M-Γ 方向的能量色散图和测量的能量分布图 (a); 沿 M-X 方向的能量色散图和测量的能量分布图 (b)

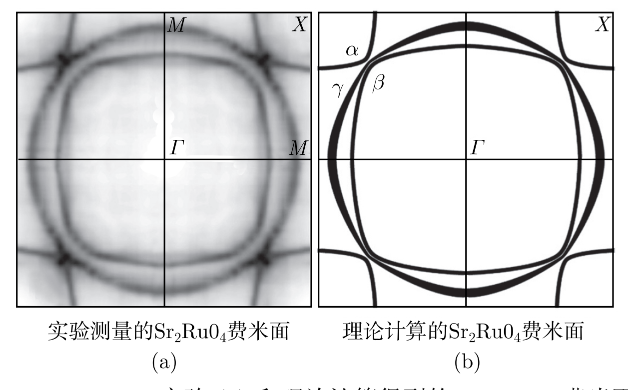


图 15.41 ARPES 实验 (a) 和理论计算得到的 Sr_2RuO_4 费米面 (b)

近几年, ARPES 技术得到了长足的发展. 结合超快的激光技术, 已发展了时间分辨的 TR-ARPES[27]、电子自旋分辨的 SR-ARPES[28] 等技术. 采用紫外光激发获得 ARPES, 通常仅能获得表面 5~10Å厚度的信息. 最近, 采用 3~6keV 的硬 X 射线激发获得的 ARPES, 可以将测量深度扩展到 30~60Å的深度[29]. ARPES 技术已广泛应用于石墨烯和拓扑绝缘体等二维电子材料体系及强关联材料体系, 这一技术对推动相关研究发挥了重要作用.

15.5 扫描探针显微术 (SPM)[30-32]

1981 年 Binnig 和 Rohrer 发明了扫描隧道显微镜, 不久它的分辨率就达到原子级, 而且仪器结构也大为简化, 与此同时, 人们还利用 STM 解决了多年研究未能解决的晶体表面的原子结构问题, 如 Si(111)-(7×7)、Au(110)-(1×2) 的结构等. 1986 年他们和电子显微镜的发明人 Ruska 一起获得了诺贝尔物理学奖. 从扫描隧道显微术发明以来的 10 年间, 已经发展了一系列扫描探针显微术 (scanning probe microscopy, SPM), 现将它们的发明年份列一下 (括号中为目前达到的横向分辨率):

(1) 扫描隧道显微术 (STM), 1981 (0.1nm);

(2) 扫描近场光显微术 (scanning near-field optical microscopy, SNOM), (50nm);

(3) 扫描电容显微术, 1984(500nm);

(4) 扫描热显微术, 1985(50nm);

(5) 原子力显微术, 1986(0.1~1.0nm);

(6) 吸引力显微术, 1987(5nm);

(7) 磁力显微术, 1987(100nm);

(8) “摩擦” 力显微术, 1987(0.1~1.0nm);

(9) 静电力显微术, 1987 (0.1~1.0nm);

(10) 扫描电化学显微术, 1989;

(11) 扫描化学势显微术, 1990(0.1~1.0nm).

获得最广泛应用的是扫描隧道显微术和原子力显微术. 超高真空扫描隧道显微术对晶体表面原子结构和薄膜生长的原子过程的研究作出了重要的贡献.

15.5.1 扫描隧道显微术和谱学 (STM/STS)[31,33]

根据量子力学原理, 当两电极间距离减小到一定的距离 (纳米量级), 电极间的电子会发生隧穿效应, 如图 15.42(a) 所示. 两电极间的隧道电流 I 随隧道结宽度 d 的变化可以简化表示为

$$I \propto \exp(-2kd) \tag{15.13}$$

k=2π$[2m(V_{\rm B}-E)]^{1/2}/h$, 其中, m 是电子的质量, $V_{\rm B}$ 是真空能级, E 是电子的能级, h 是普朗克常量. $V_{\rm B}-E$ 就是功函数, 它一般为几电子伏. (15.13) 式表明, 在一定的偏压条件下, 隧道电流 I 随 d 呈指数关系改变, 因此 d 的微小变化极其灵敏地反映在隧道电流变化上, 这是扫描隧道显微术 (STM) 工作的基本物理原理. 估算得出 k 约为 10/nm, 因此 STM 针尖和样品距离 d 每增加 0.1nm, 电流 I 减小近一个量级. 通常针尖样品距离在 1nm 量级. 根据 (15.13) 式, 通过监控隧道电流, 或加上适当的反馈电路, 通过压电陶瓷驱动探针在 x,y,z 三个方向的扫描, 如图 15.42(b) 所示, 可以获取表面结构的信息. 目前, x,y,z 的扫描主要是利用分割电极的压电陶瓷管来实现的, 如图 15.42(c) 所示. STM 成像主要采用两种模式, 分别是恒电流模式和恒高度模式, 如图 15.42(d) 和 (e) 所示. 在恒电流模式中, 针对隧道电流进行反馈, 通过反馈电路调节施加在压电陶瓷管的电压调节其伸缩来控制隧道电流, 保持电流值恒定. 反馈信号记载的陶瓷管的伸缩量就反映了样品表面起伏, 即表面结构. 在恒高度模式中, 无须施加反馈电路, 而直接记录隧道电流的值, 电流的变化反映样品表面起伏, 但电流值须经适当转换才能得到样品表面结构信息. 恒高度模式通常仅应用于小范围的原子级平整表面, 而恒电流模式是最常采用的成像模式. 需

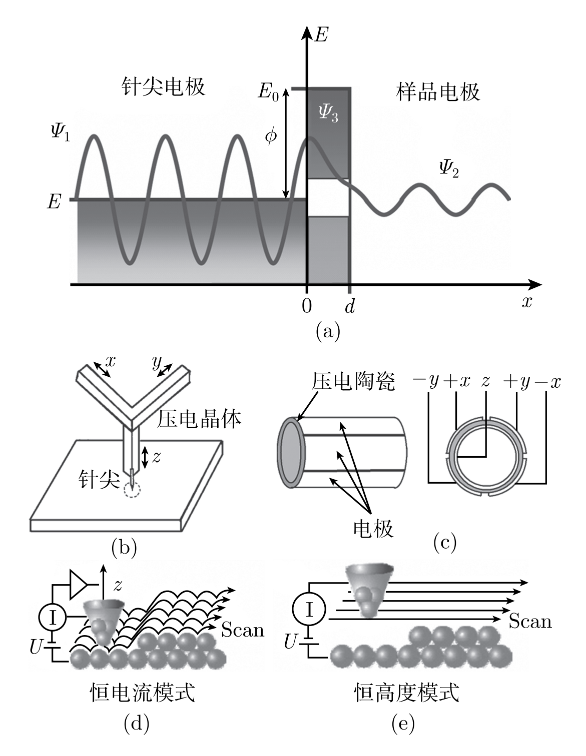


图 15.42　STM 隧道结的电子隧道效应 (a); STM 的 x,y,z 扫描装置示意图 (b); 常采用的电极分割为四象限的压电陶瓷管结构 (c); 恒电流成像模式 (d); 恒高度成像模式 (e)

要注意的是, 在原子分辨的 STM 图像中, 其衬度通常反映的是局域电子态密度的强弱, 而不一定直接对应于原子实的位置.

STM 由于非常灵敏地依赖于隧道结的宽度, 微小的震动可能引起隧道结宽度的变化而引入震动噪音信号. 因此, STM 需要极高的减震措施. 通常高性能的 STM 都采用多级减震的方法, 如 STM 放置于专门设计的防震平台上, 并通过减震的压缩空气腿隔离高频振动, STM 核心部分通常还采用弹簧减震和磁力减震等措施.

STM 探针的质量对成像有很大影响. 通常在大气环境中使用的 STM 采用 Pt/Ir 探针, 而真空中使用的 STM 常采用化学腐蚀的 W 探针. Pt/Ir 探针可采用机械剪切方法, 也可采用化学腐蚀的方法. 但相对来说, 化学腐蚀 Pt/Ir 探针要比化学腐蚀 W 探针困难一些. 图 15.43 是化学腐蚀的 W 探针示意图及制备的 W 探针的 SEM 形貌. 制备的 W 探针在使用前需经过真空中清洁及高温退火等处理, 以获得清洁并且稳定的针尖状态. 真空中场发射也是常用的针尖处理方法[31].

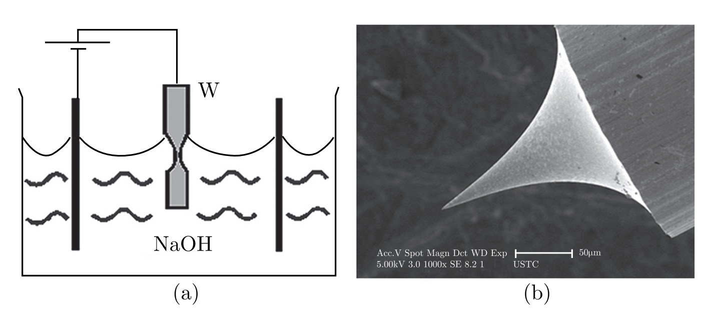


图 15.43　W 探针化学腐蚀示意图 (a); 化学腐蚀的 W 探针 SEM 形貌 (b)

STM 针尖探测的是局域电子密度引起的隧道电流, 在固定 d 时, 在偏压 V 作用下, 隧道电流 I 还可用 Bardeen 公式表示

$$I(V)=\frac{4\pi e}{\hbar}\int_0^{eV}\rho_{\rm s}(\boldsymbol{r},E_{\rm F}-eV+\varepsilon)\rho_{\rm t}(E_{\rm F}+\varepsilon)|M|^2{\rm d}\varepsilon \tag{15.14}$$

积分中的 $\rho_{\rm s}$ 和 $\rho_{\rm t}$ 分别是样品 ($\boldsymbol{r}$ 处) 和针尖态密度, $E_{\rm F}$ 是费米能级, M 是隧穿矩阵元, 其反映了轨道波函数对称性及对应的相互作用关系. 这里, 可以看出电流值反映了针尖和样品态密度的信息. 很多情况下, 在感兴趣的能量范围内针尖态密度和隧穿矩阵元可以作为常数处理, (15.14) 式可以简化为如下形式

$$I(V)\propto\int_0^{eV}\rho_{\rm s}(\boldsymbol{r},E_{\rm F}-eV+\varepsilon){\rm d}\varepsilon \tag{15.15}$$

对其微分可得微分电导

$${\rm d}I/{\rm d}V\propto\rho_{\rm s}(\boldsymbol{r},V) \tag{15.16}$$

即微分电导对应于局域电子态密度. 利用扫描隧道显微术进行谱学研究的方法, 也称为扫描隧道谱学技术 (STS).

对 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱的测量, 可通过对 $I-V$ 谱数值微分获得, 或通过锁相放大技术测量, 如图 15.44 所示. 在样品偏压上, 通过施加适当频率的小电压正弦调制信号, 即在偏压上叠加 ΔV 的正弦信号, 测量电流的变化量 ΔI, 从而获得 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$. 在 STS 谱的测量中, 通常将反馈电路关闭, 采用恒高度模式采集数据.

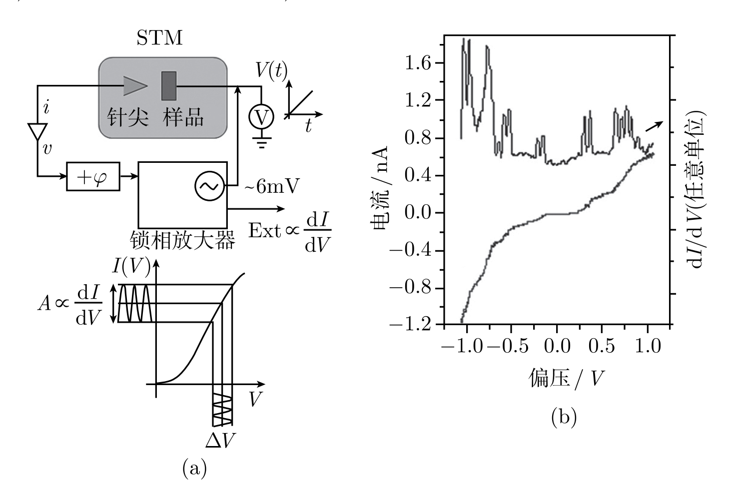


图 15.44 锁相放大技术测量 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 示意图 (a); $I-V$ 谱 (下) 和对应的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱 (上)(b)

如图 15.45 所示, 利用特定能量窗口的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 成像技术, 还可以直接获得电子态密度的空间分布信息, 从而获得固体能带或轨道的空间分布特征. 目前, 利用这一技术的能量分辨率可达 0.1meV, 空间分辨率可达亚原子分辨. STM 和 STS 结合, 不但可以获得表面高分辨的结构信息, 同时还可以获得电子态的信息, 或对纳米结构进行输运性质研究. 利用 STS 谱可以同时获得能量分辨很高的占据态和未占据

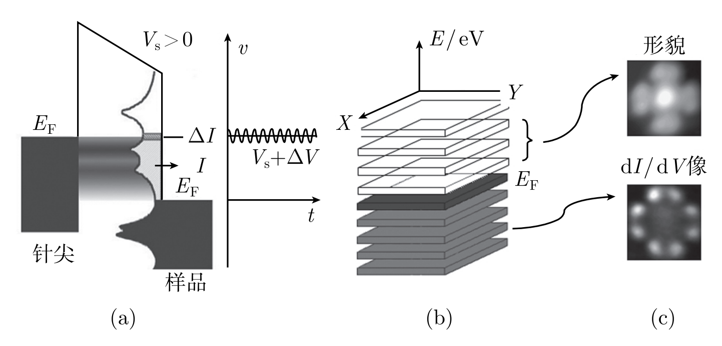


图 15.45 对特定能量窗口成像的原理图 (a); 在不同能量窗口的电子态密度分布示意图 (b); 样品形貌像和特定的能量窗口下的电子态密度分布 (c)

态信息, 而不需要附加额外的设备, 这是相对于 PES 技术的优势. STM/STS 技术与其他谱学技术, 如 ARPES、拉曼技术等相结合, 近年来在诸如石墨烯、拓扑绝缘体等新材料体系研究发挥了极其重要的作用.

STS 谱学技术还可用来进行分子振动谱研究. 在对一些分子体系的研究中, 由于分子振动时, 除了弹性隧穿过程, 还会伴随一个非弹性隧穿过程. 如图 15.46(a) 所示, 非弹性隧穿过程会提供额外隧道通道, 从而引起电流的微小变化, 这个变化在 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱中表现为一微小的台阶. 为获得更清晰的信号, 通常还需要做二次微分, 即 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$. 除了分子振动, 电子激发的自旋翻转也引起非弹性的电子隧穿过程, 因此, 这一技术也常用来探测自旋激发态的信号[34−36]. 由于这种非弹性的振动过程与偏压极性无关, 因此, 振动峰对称地出现在费米能级两侧. 与 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 成像技术相似, 也可利用 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$, 从而分辨具有不同振动特征的分子类型[37], 见图 15.46(b) 和 (c). 相比宏观的拉曼技术或红外光谱技术, 这一技术可以在单分子尺度分辨分子振动的空间分布, 同时具有很高的空间分辨率和能量分辨率, 但其局限性在于仅对少量的表面吸附分子体系适用.

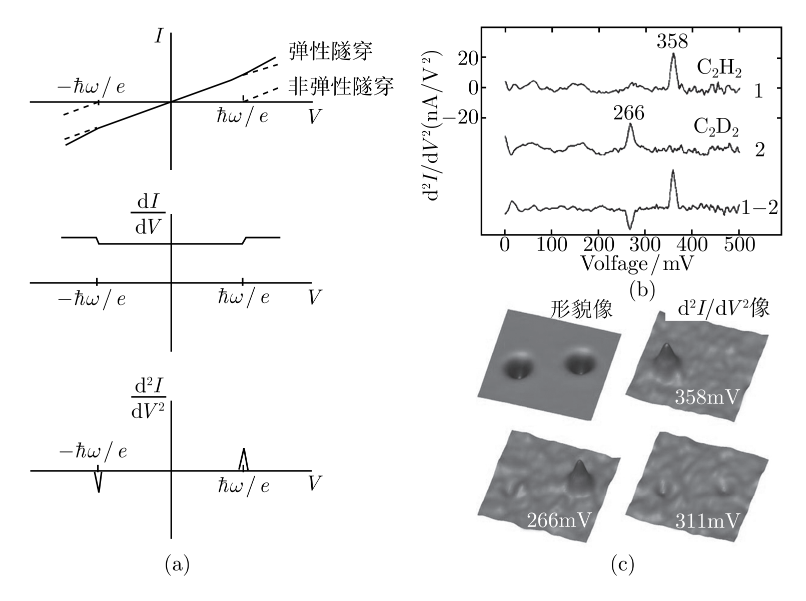


图 15.46　非弹性的电子隧穿过程引起的附加信号在 $I-V$ 谱、$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱和 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$ 谱中的典型特征(a); 实验测得的乙炔 C_2H_2 和氘代乙炔 C_2D_2 的 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$ 谱(b); 形貌像和不同能量窗口的 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$ 像, 其中这些 $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$ 像反映了不同的振动态的空间分布 (c)

在 STM/STS 技术的基础上, 针对不同的问题, 还发展了一些相关的技术, 如 $I-t$ 谱的测量可以跟踪或测量表面原子扩散[38]; $I-z$ 谱测量可以测量表面局域功

函数[39,40]; 利用自旋极化探针, 可以测量单个磁性原子或磁性岛的磁性[41,42]. 在更为深入的研究中, 可以利用 (15.14) 式, 针对一些特定的体系在轨道波函数层次开展研究[43].

15.5.2　原子力显微术 (AFM)[44]

扫描隧道显微镜利用隧道电流观察表面, 它只能研究导体和半导体样品, 对大量的绝缘样品无能为力. 原子力显微镜利用针尖原子和表面原子之间的互作用力观察表面, 它几乎适用于所有样品.

如图 15.47 所示, 原子力显微镜的针尖 (常用氮化硅制成) 固定在一个微悬臂 (长约几百微米、弹性系数为 1∼5N/m) 上, 微悬臂背面有反射镜, 一束激光打到反射镜并被反射到一分为四 (A、B、C、D) 的光电探测器的对称位置. 针尖受到垂直样品方向的力后, 微悬臂绕横向的水平轴转动, (A+B) 和 (C+D) 上的信号强度不等, 因此可以根据 (A+B)−(C+D) 的信号测定针尖的高度. 针尖高度改变 0.01nm 时, 反射光的位移可以达到 3∼10nm, 并在探测器上产生足够的信号. 针尖扫描过程中高度改变的信号反馈给控制系统, 控制系统调整针尖高度保证它受到的力 (即微悬臂的转动) 不变, 从而测定样品的表面形貌.

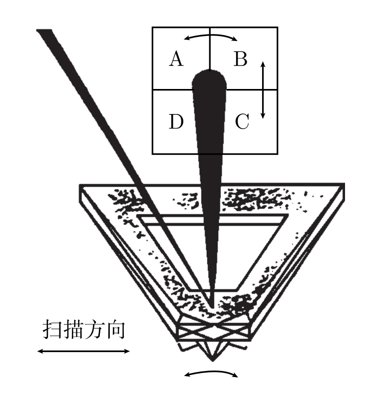


图 15.47　原子力显微镜微悬臂上的针尖

AFM 测定样品的表面形貌的模式有三种: 接触式、非接触式和轻敲式 (tapping mode). 接触式测量时针尖和样品表面接触, 它利用针尖原子和样品表面原子之间的排斥力 ($10^{-9} \sim 10^{-12}$ N) 控制针尖的高度. 它的优点是横向分辨率可以高达 1.0nm, 它的缺点是容易损伤样品. 非接触式测量时针尖和样品表面有一段很小的距离 (5∼20nm), 它利用针尖原子和样品表面原子之间的微弱吸引力控制针尖的高度. 它的优点是不会损伤样品, 它的缺点是横向分辨率约为 5nm, 比接触式有量级上的降低. 轻敲式测量集中了两者的优点, 它令针尖在样品表面上方不断振动 (振幅一般大于 20nm), 当针尖振动到下方的一小段时间内针尖和样品表面接触 (轻敲).

它的横向分辨率也可以高达 1.0nm, 同时几乎不会损伤样品.

15.5.3　其他扫描探针显微术

和原子力显微镜类似, 利用针尖和样品表面接触时的横向 “摩擦” 力研究表面, 形成横向 “摩擦” 力显微镜. 横向 “摩擦” 力使微悬臂绕悬臂延伸方向的轴倾转, 于是在上图 (A+D) 和 (B+C) 探测器之间给出信号. 分别利用这一信号和上述 (A+B)、(C+D) 之间的信号可以同时得到表面形貌和相应的横向 “摩擦” 力的面分布图. “摩擦” 力显微镜利用接触时的横向 “摩擦” 力成像, 分辨率接近接触式 AFM 的 1.0nm.

利用磁性针尖 (如覆盖有磁性薄膜的高约 1μm 金字塔型的 Si 针尖) 和样品表面层磁结构之间的力可以制成磁力显微镜 (MFM)[45]. 磁力显微镜在样品表面扫描两次, 第一次用 AFM 方式测定表面形貌, 第二次使磁性针尖固定在离样品表面形貌一定高度 (在 10∼200nm 范围内选定) 扫描, 获得磁结构的像. 可以将先后得到的形貌像和磁结构像进行对照. MFM 利用长程磁力成像, 测量时针尖以 60∼100kHz 的频率振动 (和静态测量相比, 信号/噪声比显著提高), 磁力的垂直分量使频率变化或使振动的相位变化. MFM 的分辨率主要由针尖半径、离表面的距离和样品表面的平整度决定, 在表面光滑条件下, 当针尖半径约 5∼10nm 时, 分辨率为 50nm, 理想情形下可以达到 20nm. 和 MFM 类似, 利用带电针尖和样品表面层电结构 (如铁电畴等) 之间的力可以制成静电力显微镜 (EFM). 静电力显微镜成像时针尖和样品距离近, 分辨率比 MFM 高一些.

早期提出过的扫描近场光显微术 (SNOM) 在 STM 发明后得到了迅速的发展[46]. 目前近场光显微术的分辨率已经突破远场经典光显微术的衍射极限 200nm, 达到了 50nm, 因为近场光的探测不受衍射极限的限制. SNOM 的一种配置是：光从透明样品的背面透射进来, 在上表面全反射回去, 但是还有少量光漏出上表面并且迅速衰减, 这就是一种近场光. 用光纤针尖或 AFM 中的氮化硅针尖在上表面附近扫描并探测近场光, 就组成了 SNOM, 就可以用来得到上表面附近光学性质 (如复折射系数) 的微观图像. 由于 AFM 在元素识别的局限性, AFM 与其他的一些表面探测技术的相结合日益成为未来发展的方向[47].

15.6　离子束分析方法[48]

离子束分析方法主要有卢瑟福背散射方法、沟道谱分析和离子感生 X 射线分析等. 下面主要介绍应用最广泛的卢瑟福背散射方法.

如图 15.48 所示, 从加速器出射的能量为 2MeV 的 He 离子打到试样之中会和其中的原子发生卢瑟福背散射, 可以用经典力学二体碰撞理论计算得到碰撞后的

He 离子能量 E_1 和碰撞前的 He 离子能量 E_0 之比为

$$E_1/E_0 = [(M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2} + M_1 \cos\theta]^2/(M_1 + M_2)^2$$

这里的 M_1 是 He 离子质量, M_2 是膜中离子的质量, θ 是背散射角 (一般实验中为 170°). 此式给出：膜中原子的质量 M_2 愈大, E_1/E_0 的值愈接近 1, 即弹性碰撞中传送给膜中原子的能量 E_2 愈少. 由此可见, 根据测定的 E_1/E_0 的关系可以鉴别膜中的原子.

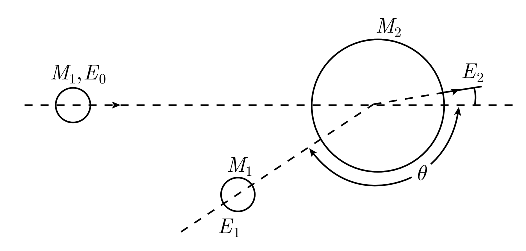


图 15.48 He 离子和试样中原子的二体碰撞

但是, 进入薄膜中的 He 离子会激发膜中的电子和声子而损失能量 (非弹性散射), 如损失能量的 He 离子和膜中离子发生卢瑟福背散射, 上式仍可以用, 但碰撞后的 E_1' 和碰撞前的 E_0' 比式中的 E_1 和 E_0 都要小一些. 背散射出来的 He 离子还会引起非弹性散射而损失能量. 因此, 从薄膜表面背散射回来的 He 离子的能量比从薄膜内部背散射回来的 He 离子的能量大.

背散射回来的 He 离子的能量和数目用金硅面垒探测器测定. He 原子在射入金膜下面 Si 的 p-n 结区后将能量全部消耗于产生电子空穴对, 这些电子和空穴经电场收集后形成和 He 原子能量成正比的电脉冲, 一定时间内电脉冲的数目和 He 原子的数目成正比.

图 15.49 是 Cu-Al 薄膜的 RBS 谱, 谱上方的两个垂直向下的箭头分别表示从薄膜表面 Cu、Al 原子背散射回来的 He 离子的能量, 梯形峰的低能端表示从薄膜背面 Cu、Al 原子背散射回来的 He 离子的能量, 这是由于 He 离子进出薄膜的过程中损失能量的结果. 能量较低的 He 离子背散射的概率较大, 因此从 Cu、Al 原子背散射回来的 He 离子的数目随能量的减小而增多, 形成梯形峰 (虚线). 背散射回来的 He 离子的能量由于多次随机散射会出现歧离使实际的梯形峰棱角变圆, 并拖上尾巴 (实线). 从梯形峰高能端的 He 离子的能量值可以得出 Cu-Al 薄膜表面的元素成分, 从梯形峰的宽度可以得到此膜的厚度. 如果薄膜的厚度不断增大, 梯形峰会不断向低能方向延伸, 以致形成 Cu-Al 厚样品的双峰重叠的 RBS 谱.

从 RBS 谱可以得出：样品分成几层、各层薄膜的厚度、膜中元素的含量等结果, 在薄膜研究中有广泛的应用.

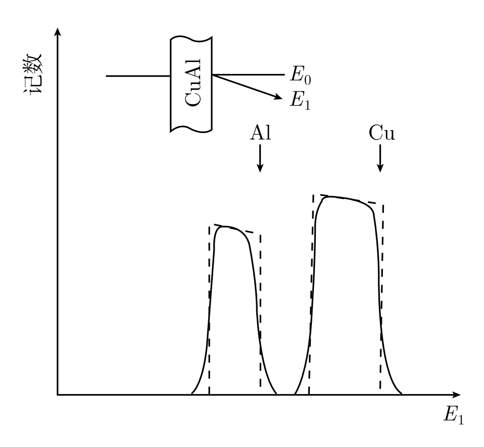


图 15.49　Cu-Al 薄膜的 RBS 谱

入射 He 离子和晶体的主要晶轴和晶面的夹角小于 1° 时入射 He 离子可以在相邻晶轴或晶面之间发生多次向前的小角反射而深入晶体内部, 使离子在晶体中的射程有数量级上的增大, 这种现象被称为离子的沟道效应. 发生沟道效应时 He 离子背散射概率也有数量级上的减小, 使 RBS 谱显著减小. 在沟道效应发生角的附近转动单晶体样品, 可以得到背散射 He 离子数随角度变化的峰 (在发生沟道效应的角度上最小).

利用这一效应可以确定晶体中合金原子处在替代位置还是间隙位置. 如果合金原子处在替代位置, 沟道效应基本上保持. 如果合金原子处在间隙位置, 沟道效应部分消失, 因为间隙原子阻碍入射 He 离子在相邻晶轴或晶面之间的小角反射. 类似地, RBS 谱的沟道效应可以用来确定离子注入引起的损伤的程度和深度, 因为离子注入使一定深度上许多处于晶格位置的原子成为间隙原子.

兆电子伏量级入射离子可以激发样品中许多原子的内层电子, 随后的弛豫过程可以产生标识 X 射线, 这种过程和入射电子产生标识 X 射线的过程类似. 入射离子和电子在样品中均会引起连续谱 X 射线, 这是入射离子和电子被减速后动能转化为 X 射线光子能量的过程. 因此它们被称为韧致辐射. 由于入射离子质量大, 不易被减速, 由它引起的韧致辐射比电子引起的韧致辐射小几个数量级. 韧致辐射是标识 X 射线谱背底的主要来源, 因此离子感生标识 X 射线对元素的分析灵敏度可以达到 ppm, 比电子束的灵敏度有量级上的提高. 离子感生 X 射线荧光分析的缺点是不能进行微区组分分析.

15.7　光 学 方 法[49, 50]

光在介质中的传播由电磁学中的麦克斯韦方程描述. 介质的光学性质可以用

复介电常数 $\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''$ 或复折射系数 $N = n - \mathrm{i}\kappa$(实部 n 为折射率, 虚部 κ 为消光系数) 表示, 两者的关系是 $\varepsilon = N^2$, 即 $\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon'' = 2n\kappa$. n 决定光波在介质中的传播速度 $v(v = c/n$, c 是光在真空中的速度). 消光系数 κ 决定介质对光波的吸收, 它和吸收系数 α 的关系是 $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$, 这里的 λ 是光的波长. 吸收系数 α 的量纲是长度的倒数, 它表示光在介质中传播 $1/\alpha$ 的距离后光强衰减为原来的 $1/\mathrm{e}$.n、κ(以及 ε'、ε'' 和 α) 都是光的波长 λ 的函数或光子能量 E 的函数. 光的波长 λ 和光子能量 E 的换算关系是: $E(\mathrm{eV})=1239.8/\lambda(\mathrm{nm})$.

复折射系数 N 和光子能量 E 的关系 $N(E) = n(E) - \mathrm{i}\kappa(E)$ 常被称为光学色散函数. 复折射系数 N 的实部折射率 $n(E)$ 和虚部消光系数 $\kappa(E)$ 之间存在克喇末–克朗尼格 (Kramers-Kronig) 关系, 如果已知所有能量范围的 $n(E)$, 可以由克喇末–克朗尼格关系得出所有能量范围的 $\kappa(E)$, 或者反过来, 由已知的所有能量范围的 $\kappa(E)$ 得出所有能量范围的 $n(E)$.

常用的光学方法有反射光谱 (包括椭圆偏振谱)、吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、光致发光 (photoluminescence, PL) 谱和阴极射线发光 (cathodoluminescence, CL) 谱等. 用波长连续的或单色的光源照射样品, 从获得的上述光谱中得到样品的电子态或声子态的信息. 图 15.50 是常用的分光光度计, 它们由光源、单色仪 (反射光栅)、样品室和探测器等组成. 图中下方的光源有两个, 可以切换. 光源发出的光经过光栅单色化后进入样品室, 经透射或反射后, 由光电倍增管测量. 常用的近紫外到近红外范围内的连续光源有钨丝灯 (340~3000nm)、汞灯、氢弧灯或氘弧灯 (185~500nm)、高强度 Xe 灯 (220~700nm)、染料激光器 (430~660nm) 等, 单色光源有 GaAs 发光管 (930~940nm)、GaAs 激光管 (837~905nm)、He-Ne 激光器 (632.8nm)、Ar 离子激光器 (514.6nm, 488.0nm)、钇铝石榴石 (YAG) 激光器、红宝石激光器等. 分光器件有棱镜、光栅等. 探测器有光电倍增管、光电池等. 红外线 (常用的波长是 10~100μm) 光源一般用能斯脱灯或硅碳棒, 分光棱镜由卤化碱金属晶体制成.

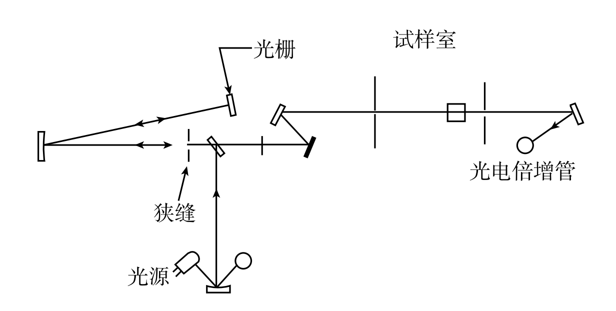


图 15.50 分光光度计结构示意图

15.7.1　反射光谱和吸收光谱

光照射到半导体等反射率 R 很小的薄膜时, 光在薄膜上、下表面发生多次反射, 经过计算得到光强的透射率 T 的表达式为

$$T=(1-R)^2(1+\kappa^2/n^2)/[\exp(\alpha d)-R^2\exp(-\alpha d)]$$

在 κ 远小于 n(复折射系数 N 的虚部远小于实部) 和 $\exp(2\alpha d)$ 远大于 R^2(反射率 R 很小) 时, 可以简化为

$$T=(1-R)^2\exp(-\alpha d)$$

这里 d 是薄膜厚度, α 是吸收系数. 反射光谱是 R 随入射波长 (或光子能量) 的变化曲线. 吸收光谱是由 R 和 T 通过上式计算出来的吸收系数 α 随入射波长 (或光子能量) 的变化曲线. 测量反射光谱和吸收光谱时要求样品表面经过机械抛光和化学抛光, 以避免粗糙度和应变的影响.

对吸收强的厚样品, 透射率 $T=0$, 此时可以单独测定反射光谱. 当偏振光垂直入射时, R 可以表示为

$$R=[(n-1)^2+\kappa^2]/[(n+1)^2+\kappa^2]$$

$$\mathrm{tg}\phi=-2\kappa/(n^2+\kappa^2-1)$$

这里 ϕ 是反射过程的相位变化. 实际上 ϕ 的测定比较困难, 这时可以利用克喇末–克朗尼格关系由 R 计算出 ϕ, 再由上面的两个公式得出样品的 n 和 κ.

Forouhi 和 Bloomer[51,52] 根据光吸收的量子力学原理, 得到半经验的消光系数 $\kappa(E)$、折射率 $n(E)$ 和光子能量的关系式. 将反射率或透射率理论公式和 190~900nm 范围内的反射率或透射率实验曲线进行拟合, 就可以得到 190~900nm 范围内的大块样品的 $n(E)$ 和 $\kappa(E)$ 曲线, 并进一步得到光学能隙、薄膜厚度、界面粗糙度等物理量.

对用 190keV 的 O^+ 向 Si 晶片注入 $1.8\times10^{18}/cm^2$ 剂量并经 1320°C 退火的样品的测量结果得出: 表面自然氧化层 2.9nm、Si 层 207.3nm、SiO_2 层 405nm, Si/SiO_2 界面的粗糙度 29nm, 透射电子显微镜证实这样大的粗糙度是由 404.7nm SiO_2 层下部存在许多 Si 岛引起的. 对于衬底上有多层 (最多 6 层) 薄膜的样品, 也可以得到各层介质的 $n(E)$ 和 $\kappa(E)$ 曲线以及光学能隙、厚度、界面粗糙度等.

这种测量方法的优点是: 在比较坚实的理论基础上利用了 $n(E)$ 和 $\kappa(E)$ 之间的克喇末–克朗尼格关系, 它不需要使用偏振光, 仪器比较简单, 测量速度也较快. Forouhi 和 Bloomer 已经开设公司生产、销售基于这种方法的仪器.

15.7.2 椭偏仪法[53]

测量多层膜厚度和光学常数的经典方法是椭偏仪法, 它也属于反射光谱. 光波(电磁波) 可以分解为两个互相垂直的线性偏振的 s 波和 p 波 (p 波的电矢量在入射线和界面法线组成的入射面内, s 波的电矢量和入射面垂直). 如果 s 波和 p 波的相位差是 π 的整数倍, 合成的光波就是线偏振光, 此时合成光波的电矢量始终在一个方向上振动. 如果 s 波和 p 波的相位差是 $\pi/2$, 合成的光波就是圆偏振光, 此时合成光波的电矢量绕光波传播方向做螺旋状运动, 电矢量沿传播方向的投影是一个圆. 如果 s 波和 p 波的相位差等于其他角度, 合成的光波就是椭圆偏振光.

椭偏仪法可以用来测量薄膜的厚度, 复折射系数 (实部折射率 n 和虚部消光系数 κ), 电介质薄膜的能隙等物理性质. 椭偏仪法的基础是两种介质界面上四个菲涅尔公式 (分别给出 p 分量和 s 分量的反射率和透射率) 和折射定律.

在薄膜样品中, 光波在空气/薄膜界面 (或薄膜/衬底) 反复反射和折射, 计算得到反射率 R 和透射率 T 分别是

$$R = [r_{01} + r_{12}\exp(-2\mathrm{i}\delta)]/[1 + r_{01}r_{12}\exp(-2\mathrm{i}\delta)]$$

$$T = [t_{01}t_{12}\exp(-\mathrm{i}\delta)]/[1 + r_{01}r_{12}\exp(-2\mathrm{i}\delta)]$$

$$\delta = (2\pi n_1 d/\lambda)\cos\phi_1$$

式中 d 和 n_1 是薄膜厚度和折射率, ϕ_1 是入射角, r_{01}、r_{12}、t_{01}、t_{12} 分别是 0、1 和 1、2 介质 (0、1、2 分别代表空气、薄膜和衬底) 界面上的反射率和透射率, 它们可以分别由 p 分量和 s 分量的不同的菲涅尔公式计算出来. 对于有衬底薄膜, 根据三种介质的折射率和薄膜厚度, 也可以从上式得到有衬底薄膜的反射率 R 和透射率 T. 对于多层薄膜可以逐层运用菲涅尔公式和上述公式得到有衬底多层薄膜的反射率 R 和透射率 T.

椭偏仪中激光 (一般用氦氖激光器产生的 632.8nm 激光) 经过起偏器成为线偏振光, 再经过 1/4 波片成为椭圆偏振光, 利用起偏器和 1/4 波片的方位角的差别可以调整椭圆偏振光的椭偏度和方位角, 使它经样品反射后成为线偏振光, 用检偏器测定线偏振的方位角. 分别测定 p 波和 s 波反射率之比 $R_\mathrm{p}/R_\mathrm{s}$(是一个复数).

$$R_\mathrm{p}/R_\mathrm{s} = \tan\Psi\exp(\mathrm{i}\Delta)$$

计算得出：当 1/4 波片的快速转播方向的方位角为 45°, 反复调整起偏器和检偏器的方位角, 使样品反射后光强度最小时, 得到起偏器和检偏器的方位角分别为 P 和 A, 此时 $\Psi = A$, $\Delta=90^\circ - 2P(A > 0)$ 或 $270^\circ - 2P(A < 0)$. 再根据上式 R_p 和 R_s 中的已知参数 (如入射角等) 得到样品的折射率. 在衬底和薄膜组成的样品 (如 Si 上的 SiO_2 薄膜) 中, 薄膜 (如 SiO_2) 是消光系数 κ 可以忽略 (透明) 的材料, 此时可

以根据上述 Ψ 和 Δ 得到薄膜的厚度和折射率 n. 这种测量方法被称为零位椭偏仪法, 这是一种最常用的方法.

另一种测量方法不用上述 1/4 波片, 经过起偏器的线偏振光直接在样品上反射成为椭圆偏振光, 用检偏器测定所有方位角的光强, 再根据公式和已知参数 (如入射角等) 得到样品的 Ψ 和 Δ. 这种测量方法被称为光度椭偏仪法, 它的测量速率比需要反复调整起偏器和检偏器的方位角的零位椭偏仪法快.

近十几年来发展起来一种光谱椭偏仪法, 它用 190～1700nm 范围的光代替单色光, 测定整个光谱范围内的偏振光强, 它不仅可以给出薄膜的厚度和上述光谱范围内的折射率 n 和消光系数 κ 随波长而变化的曲线, 它还可以给出样品表面和界面的粗糙度.

15.7.3　傅里叶变换红外光谱[49]

固体物理告诉我们：晶体中有两种晶格振动波, 即声学波和光学波. 在波矢很小 (波长比晶格常数远大) 时, 离子晶体或极性半导体 (如 GaAs 等) 中的光学波引起各元胞中的不同离子做相对运动, 这种离子之间的相对运动相当于产生了随时间变化的电偶极矩, 因此它可以和入射的光 (电磁波) 直接耦合, 例如引起红外吸收. 当红外光的频率和波矢等于光学波的频率和波矢, 并且光学波和红外光都是横波 (光学波还可以是纵波) 时, 发生很强的共振吸收. 一般极性晶体光学波引起的共振吸收的频率是 $10^{13} \sim 10^{14}$/s, 属于远红外波段. 从红外光的频率和波矢的关系与晶格振动波 (声学波和光学波) 频率和波矢进行比较后得出：引起红外吸收的晶格振动光学波的波矢比布里渊区的尺寸小得多, 即参与吸收的光学声子实际上限于布里渊区中心.

红外光谱仪是研究极性晶体光学波的重要仪器. 由于红外线光源较弱, 为了提高探测效率, 一般用专门的傅里叶变换红外光谱仪进行观测. 这种傅里叶变换红外光谱仪将光源 S 发出的光一分为二经过双光束干涉仪 (M_1 和 M_2) 后成为有多种光程差的相干光照射到样品 D 上, 得到的干涉图经过傅里叶变换就可以给出光谱图 (图 15.51). 傅里叶变换红外光谱仪同时检测所有入射的光, 大大提高了探测效率, 使信号/噪声比显著提高. 它的分辨率主要由双光束干涉仪形成的光程差决定,

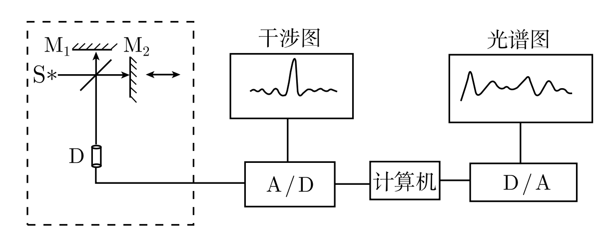


图 15.51　傅里叶变换红外光谱图

比常规的光栅光谱仪有量级上的提高. 由于红外吸收一般较强, 红外吸收用的样品厚度常常只能限于微米量级, 对厚样品一般测量红外反射光谱. 红外光谱中光子能量低, 它除了适合于提供材料的声子谱信息外, 还可以提供相近能级的跃迁的信息. 而可见光谱主要提供材料的电子能谱信息.

15.7.4 拉曼光谱[49]

光照射到物体后会散射或反射. 光的散射可以分为两类：弹性散射 [即瑞利 (Rayleigh) 散射] 和非弹性散射, 后者包括拉曼 (Raman) 散射 (拉曼于 1928 年在液体中首先发现的, 一般由分子振动、晶格的光学声子等引起) 和布里渊 (Brillouin) 散射 (布里渊在 1922 年首先提出来的, 一般由流体的声振动、晶格的声学声子等引起). 弹性散射出来的光子能量没有变, 即频率不变. 非弹性散射时光子能量有一些改变, 即它的频率可以略有增大或减小, 我们把这种变化称为频移. 布里渊散射的频移较小, 拉曼散射的频移较大, 但两者并无严格的界线.

固体中拉曼散射产生的原因是光子吸收或发射声子, 声子的能量很小, 因此, 由此引起的入射光的波数改变值在 2000/cm 以下. 固体的晶格振动和固体的状态 (非晶态或晶态) 和结构 (立方、四方等) 有密切的关系, 不同结构的固体有不同的晶格振动能量谱, 其中包括一定的峰状结构.

声子引起光的非弹性散射后光子和声子的能量和动量守恒, 即

$$\omega_{\mathrm{i}} = \omega_{\mathrm{s}} \pm \omega_{\mathrm{ph}}$$

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} \pm \boldsymbol{k}_{\mathrm{ph}}$$

这里 ω_{i}、ω_{s}、ω_{ph} 分别是入射光子、散射光子、声子的频率, $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$、$\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$、$\boldsymbol{k}_{\mathrm{ph}}$ 分别是入射光子、散射光子、声子的波矢, ± 表示散射过程可以是光子产生或吸收一个声子. 一般 ω_{ph} 很小, 因此 ω_{s} 和 ω_{i} 很相近, 于是波矢长度 k_{i} 和 k_{s} 也很相近, 这样一来, 声子波矢长度 k_{ph} 的最大值是 $2k_{\mathrm{i}}$(入射光子和散射光子的波矢方向相反). 一般入射光子的波长是 500nm, 即声子波矢长度 k_{ph} 的最大值 $2k_{\mathrm{i}}$ 是 4×10^5/cm, 而晶体的布里渊区的尺寸是晶格常数 (10^{-8}cm 量级) 的倒数, 即 10^8/cm, 由此可见, 声子波矢长度比布里渊区的尺寸小 2~3 个量级, 即参与散射的声子实际上限于布里渊区中心.

拉曼散射的信号很弱, 一般的拉曼散射谱仪用氩离子激光器的 514.6nm 谱线或 488.9nm 谱线作为光源, 并用透镜会聚到样品上, 拉曼散射谱可以在不同的方向上测量, 为了增大分辨率, 散射光一般用双单色仪探测. 为了提高谱的信号/噪声比, 双单色仪多次在一定的波长范围内扫描.

拉曼散射谱仪和红外光谱仪都擅长于声子谱的测量, 而且它们还是互补的, 因为晶体的振动模有些具有拉曼活性而不具有红外活性, 另一些则具有红外活性而不具有拉曼活性 (有些振动模两者兼有), 需要用两种仪器测量.

拉曼散射谱的横坐标常用波数的改变值 (相当于散射光相对入射光的频率移动) 表示. 波数是每厘米内波的数目, 如 514.5nm 光的波数为 19430/cm. 频移的范围是 10~3000/cm(一般以波数表示). 布里渊散射谱的波数小于 10/cm. 拉曼散射谱以散射光强度为纵坐标.

拉曼散射谱主要用于研究晶体的声子谱以及引起声子谱变化的结构相变. 在后一方面拉曼散射谱有时比 X 射线更灵敏. 拉曼散射谱可以用来研究外延薄膜的生长, 图 15.52[54] 是 CdS 在 InP(110) 衬底上生长 2~100ML 的过程中拉曼散射谱的变化, 其中 2ML 的谱已经放大 12 倍, 主峰左侧的宽峰来自界面反应生成的 In_2S_3,

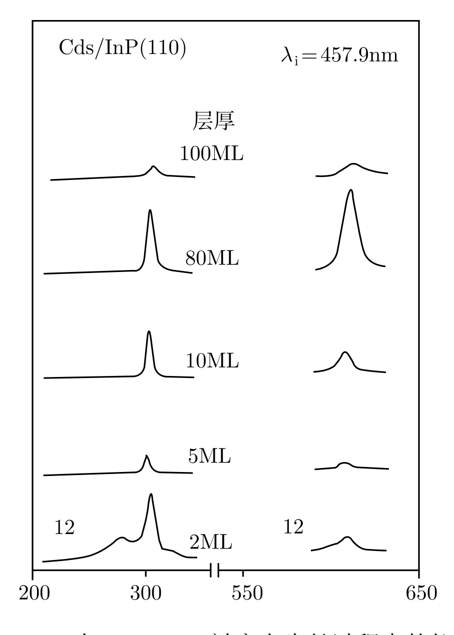


图 15.52　CdS 在 InP(110) 衬底上生长过程中的拉曼散射谱

随着 CdS 从 2ML 增厚到 80ML, 拉曼散射峰不断增强, 但是厚度增加到 100ML 时拉曼散射峰急剧下降, 原因是这时产生了大量位错使应变得到了松弛. 拉曼散射谱还可以用来研究非晶态, 因为它的发生不依赖晶体的周期性, 这一点从拉曼散射首先在液体中发现就可以理解. 拉曼散射谱可以用来研究各种引起光散射的元激发, 条件是这些元激发的能量应当较小, 使光散射的频移范围处于 10~3000/cm. 布里渊散射谱主要用于研究晶体和材料的声学性质 (包括弹性).

15.7.5　光致发光 (PL) 谱和阴极射线发光 (CL) 谱[50]

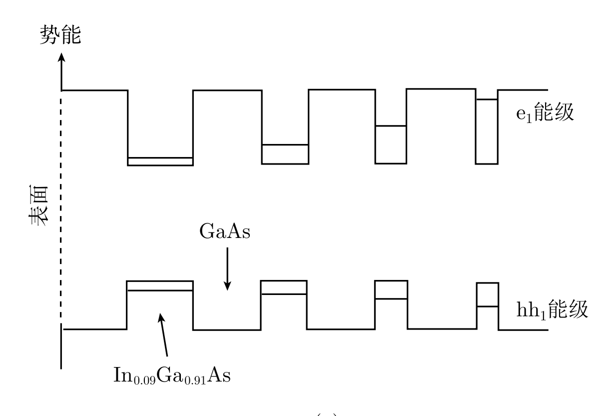
用单色光激发样品价带电子或低能级上的电子并产生空穴, 这种激发态的弛豫过程可以是发光 (辐射跃迁), 产生俄歇电子或产生多个声子 (非辐射跃迁). 发光

分为分立发光和复合发光. 前者发生在孤立的原子尺度的发光中心 (如红宝石中的 Cr 离子) 内, 后者发生在可以运动的载流子 (导带中的电子和价带中的空穴) 之间或载流子和孤立的能级 (导带附近的施主能级或价带附近的受主能级) 之间. 这种由光引起的发光被称为光致发光, 光致发光谱可以有多个谱线. 如果用多色光中不同波长的光顺序激发样品, 同时测量某一发光谱线的强度变化, 得到的是光致发光激发 (PLE) 谱. 用 10keV 量级的电子激发样品得到的发光谱被称为阴极射线发光谱, 它一般在扫描电镜中用专门配备的附件探测. 它的优点是可以获得 1μm 以下微区的发光信息, 而 PL 谱或其他光谱一般没有微区分析功能.

光致发光谱最好在液氮温度以至 4.2K 下进行, 此时谱线强而且窄, 能够得到良好的结果. 半导体中的激子 (以小的结合能结合在一起的电子和空穴) 在室温下常会分解, 只有在低温下才能测定激子复合引起的发光. ZnSe 异质结生成时的横向双轴应变使价带分裂为重空穴带和轻空穴带, 用 He-Cd 激光 (325nm) 入射样品后可以测得轻、重空穴带激子的发射光谱.

图15.53(a)[55]是GaAs中不同深度下不同厚度 (2nm、4nm、8nm、16nm) 的 $In_{0.09}Ga_{0.91}As$ 量子阱 (GaAs 间隔层厚度 50nm) 的能带图, 图中的 e_1 和 hh_1 分别是量子约束效应引起的第一电子能级和第一重空穴能级, e_1 和 hh_1 能级间的距离随量子阱厚度的减小而增大. 图 15.53(b) 是 10K 温度下 GaAs 中 $In_{0.09}Ga_{0.91}As$ 量子阱的光致发光谱, 随量子阱厚度的减小发光峰的能量从1.40eV增加到 1.50eV.

晶体缺陷会显著促进非辐射跃迁, 从而显著抑制发光. 利用扫描电镜中阴极射线发光测量装置[56] 发现：GaAs 中的位错线在发光的二维图像中显示为黑线, 工作一段时间后 GaAs 发光管和激光管中黑线增多, 发光减弱, 限制了器件的使用寿命.



(a)

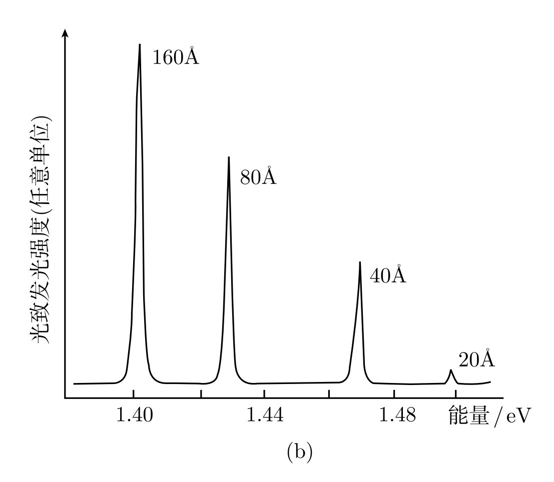


图 15.53　GaAs 中的 $In_{0.09}Ga_{0.91}As$ 量子阱 (a) 和量子阱发光谱 (b)

参 考 文 献

[1] 王华馥, 吴自勤, 唐承欢, 等. 固体物理实验方法. 第二章. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[2] 麦振洪. 物理, 1996, 25: 243; 25: 303.

[3] Yao T, ed. Li X, et al. in Surface Physics. Philadephia : Gordon and Breach Sci. Publ., 1992, 130.

[4] Lucas C A, Hatton P D, Bates S, Ryan T W, Miles S, Tanner B K. J. Appl. Phys., 1988, 63: 1936.

[5] Jiang Z M, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 3997.

[6] 麦振洪, 等. 薄膜结构 X 射线表征. 第二章, 第四章, 第十一章. 北京: 科学出版社, 2007.

[7] Oyanagi H, et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1988, 57: 2086.

[8] 王华馥, 吴自勤. 固体物理实验方法. 第三章. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[9] Hirsch P, et al. Electron Microscopy of Thin Crystals. Florida: Robert E. Krieger Publishing, Co. Inc., 1977. 刘安生, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1983.

[10] 吴自勤. 物理, 1986, 15: 1; 1987, 16: 723.

[11] 郭可信, 等. 高分辨电子显微学. 北京: 科学出版社, 1986.

[12] 王华馥, 吴自勤, 朱昂如. 固体物理实验方法. 第四章. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[13] Cohen P I, et al. ed. Lagally M G. in Kinetics in Ordering and Growth at Surfaces. New York: Plenum Press, 1990, 226.

[14] Beuer E. Surf. Sci., 1994, 102: 299.

[15] 蔡群, 等. 物理, 1996, 25: 433.

[16] Toemnies J P, Winkelmann W. J. Chem. Phys., 1977, 88: 3965.

[17] Lock A, et al. ed. Lagally M S. in Kinetics in Ordering and Growth at Surface. New York: Plenum Press, 1990, 77.

[18] 陆华. 物理, 1982, 11: 619.
[19] 吴自勤. 物理, 1983, 12: 301.
[20] 潘承璜, 赵良仲. 电子能谱基础. 第一章, 第五章. 北京: 科学出版社, 1981.
[21] 吴念祖. 物理, 1982, 11: 193.
[22] Siegbahn K. 物理, 1982, 11: 480.
[23] Prince K C. Rev Sci Instrum, 1988, 59 (5): 741.
[24] Hill, McLean. Rev Sci Inst, 1998, 69: 261.
[25] Damascelli A. Physica Scripta, 2004, T109: 61.
[26] Damascelli A, et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 5194.
[27] Mathias S, et al. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 148: 012042.
[28] Osterwalder, et al. Phys. Rev. B, 2004, 69: 241401.
[29] Gray A X, et al. Nature Mater., 2011, 10: 759.
[30] Stroscio J A, Kaiser W J. Scanning Tunneling Microscopy. Boston: Academic Press, Inc., 1993.
[31] Chen C J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York: Oxford Press, 1993.
[32] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
[33] 汪世才. 物理, 1987, 16: 321.
[34] Hirjibehedin C F, et al.Science, 2007, 317: 1199.
[35] Chen X, et al. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 197208.
[36] Zhao A D, et al. Science, 2005, 309: 1542.
[37] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Science, 1998, 280: 1732.
[38] Wang K D, et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 036103.
[39] Limot L, et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 126102.
[40] Binnig G, Rohrer H. Helv. Phys. Acta, 1982, 55: 726.
[41] Meier F, et al. Science, 2008, 320: 82.
[42] Krause S, et al. Science, 2007, 317: 1537.
[43] Chen L, et al. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 146803.
[44] 白春礼, 等. 物理, 1997, 26: 402.
[45] 韩宝善. 物理, 1997, 26: 617.
[46] 李志远, 等. 物理, 1997, 26: 396.
[47] Flores S M, Toca-Herrera J L. Nanoscale, 2009, 1: 40.
[48] 王华馥, 吴自勤, 陈皓明, 等. 固体物理实验方法. 第十一章. 北京: 高等教育出版社, 1990.
[49] 王华馥, 吴自勤, 张承洲, 等. 固体物理实验方法. 第七章. 北京: 高等教育出版社, 1990.
[50] 王华馥, 吴自勤, 林振金, 等. 固体物理实验方法. 第八章. 北京: 高等教育出版社, 1990.
[51] Forouhi A R, Bloomer I. Phys. Rev. B, 1986, 34: 7018; 1988, 38: 1865.
[52] Li G G, et al. ed. Warren W L, et al. MRS Symposium Proc., 1996, 446: 199.

[53] 孙恒慧, 等. 半导体物理实验. 北京: 高等教育出版社, 1986: 279.
[54] Zahn D R T, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1991, B9: 2206.
[55] Sobiesierski, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1992, B10: 1975.
[56] 傅竹西, 吴自勤. 物理, 2000, 29: 96.

索　　引

《现代物理基础丛书》已出版书目

(按出版时间排序)

1. 现代声学理论基础	马大猷 著	2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版)	侯伯元, 侯伯宇 著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春 编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦 编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版)	戴元本 著	2005.07
6. 理论力学	张建树, 等 编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (上册 · 第二版)	梁灿彬, 周彬 著	2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版)	马中骐 著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺 著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版)	朱永生 著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	朱海潮, 等 编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版)	徐克尊 著	2006.08
13. 大气声学 (第二版)	杨训仁, 陈宇 著	2007.06
14. 输运理论 (第二版)	黄祖洽 著	2008.01
15. 量子统计力学 (第二版)	张先蔚 编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉 著	2008.05
17. 激光光散射谱学	张明生 著	2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺 著	2008.07
19. 狭义相对论 (第二版)	刘 辽, 等 编著	2008.07
20. 经典黑洞与量子黑洞	王永久 著	2008.08
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元, 等 著	2008.09
22. 量子光学导论	谭维翰 著	2009.01
23. 全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡, 李俊昌 编著	2009.01
24. 实验数据多元统计分析	朱永生 编著	2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论(中册 · 第二版)	梁灿彬, 周彬 著	2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论	张竞上 著	2009.03
27. 工程电磁理论	张善杰 著	2009.08
28. 微分几何入门与广义相对论(下册 · 第二版)	梁灿彬, 周彬 著	2009.08
29. 经典电动力学	曹昌祺 著	2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙	王永久 著	2010.04

31. 高等结构动力学(第二版)	李东旭 著	2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版 · 上、下册)	梁敬魁 编著	2011.03
33. 量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti 等 著	
——第一卷：基本概念	王文阁, 李保文 译	2011.03
34. 近代晶体学(第二版)	张克从 著	2011.05
35. 引力理论(上、下册)	王永久 著	2011.06
36. 低温等离子体	B. M. 弗尔曼, И. M. 扎什京 编著	
——等离子体的产生、工艺、问题及前景	邱励俭 译	2011.06
37. 量子物理新进展	梁九卿，韦联福 著	2011.08
38. 电磁波理论	葛德彪，魏 兵 著	2011.08
39. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 1 卷：基础理论	姬 扬 译	2012.02
40. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 2 卷：实验技术	姬 扬 译	2012.03
41. 量子光学导论(第二版)	谭维翰 著	2012.05
42. 中子衍射技术及其应用	姜传海, 杨传铮 编著	2012.06
43. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论	H. 克莱纳特 著	
	姜 颖 译	2012.06
44. 反常统计动力学导论	包景东 著	2012.06
45. 实验数据分析(上册)	朱永生 著	2012.06
46. 实验数据分析(下册)	朱永生 著	2012.06
47. 有机固体物理	解士杰, 等 著	2012.09
48. 磁性物理	金汉民 著	2013.01
49. 自旋电子学	翟宏如, 等 编著	2013.01
50. 同步辐射光源及其应用(上册)	麦振洪, 等 著	2013.03
51. 同步辐射光源及其应用(下册)	麦振洪, 等 著	2013.03
52. 高等量子力学	汪克林 著	2013.03
53. 量子多体理论与运动模式动力学	王顺金 著	2013.03
54. 薄膜生长（第二版）	**吴自勤，等 著**	**2013.03**
55. 物理学中的数学物理方法	王怀玉 著	2013.03